



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 155509**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> E 21 B 43/20, 43/22

(21) Patentsøknad nr. 793108

(22) Inngitt 27.09.79

(24) Løpedag 27.09.79

(41) Alment tilgjengelig fra 31.03.80  
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.12.86  
(30) Prioritet begjært 28.09.78, USA, nr. 946700.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE VED BEHANDLING AV ET PARTIKKEL-  
FORMIG MATERIALE, SPESIELT EN UNDERJORDISK,  
PARTIKKELFORMIG FORMASJON.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **HALLIBURTON COMPANY,  
1015 Bois D'Arc,  
P.O. Box 1431, Duncan, OK 73533,  
USA.**

(72) Oppfinner **JIMMIE DEAN WEAVER, JR., Duncan, OK,  
LAWRENCE EUGENE HARRIS, Duncan, OK,  
WELDON MENNO HARMS, Duncan, OK,  
USA.**

(74) Fullmektig **Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **USA (US) patent nr. 3475515, 4002589, 4038233,  
4057598.**

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved behandling av et partikkelformig materiale for å forandre overflateegenskapene, fluidumstrømningen og tiltreknings/avvisningsegenskapene for det partikkelformige materiale, spesielt ved behandling av en underjordisk, partikkelformig formasjon for å forandre de relative mobiliteter mellom olje og vann i og gjennom formasjonen, hvor det partikkelformige materiale bringes i kontakt med en forgrenet, organisk polymer som er oppløst eller dispergert i et bærerfluidum, idet det som den forgrenede organiske polymer anvendes en polymer med en molekylvekt av 900-50 000 000.

Tallrike metoder har vært anvendt for å behandle jordformasjoner og særlig underjordiske formasjoner som gjennomtrenges av en oljebrønn som produserer vann såvel som olje eller hydrocarbon. Produksjon av vannet eller saltlaken nedsetter brønnens verdi da vann vanligvis er uønsket og krever dyre bortskaffelsesmetoder. Likeledes er inntrengningen av vandige væsker i jordformasjoner ofte uønsket, særlig ved borings-, avslutnings- eller restaureringsfasene av en oljebrønn i hvilken filtratet som går inn i visse formasjoner fra væsker anvendt i brønnen, kan skade formasjonen. Ved behandling av underjordiske formasjoner for disse og andre formål anvendes ofte vandige geler for stimulering (f.eks. surgjøring og oppbrytning), avslutning (f.eks. cementering, gruspakning og perforering), boring, restaurering, injeksjonsstøpning, mobilitetsregulering og vannregulering. Flere systemer er også tilgjengelige for å øke viskositeten av vandige væsker, som surgjøringsvæsker. De tidligere fremgangsmåter og preparater skaper imidlertid problemer som at de er temporære, ustabile eller har andre problemer.

Flere av de tallrike metoder som tidligere har vært anvendt til å nedsette strømmingen av vandige væsker inn i eller ut av slike formasjoner, er beskrevet i de følgende U.S. patenter: 3 393 912, 3 868 999, 3 830 302, 3 826 311, 3 820 603 og 3 779 316. I U.S. patent 3 393 912 beskrives en fremgangsmåte for å redusere produksjonen av vann fra oljebrønner ved å injisere i brønnen en viskøs olje inneholdende et koblingsmiddel valgt fra fenoliske og uranharpikser. I U.S. patent 3 868 999 beskrives en fremgangsmåte for å nedsette vannpermeabiliteten av en formasjon i forhold til oljepermeabiliteten ved å injisere

i en formasjon en plugg av væske inneholdende et hydrocarbon-oppløsningsmiddel, kolloidalt siliciumoxyd, vann og et polymert materiale. I U.S. patent 3 830 302 beskrives en fremgangsmåte for å redusere vann-oljeforholdet av en produserende brønn ved å behandle en formasjon med en kombinasjon av en vandig organisk polyelektrolytt som polyacrylamid og et kationisk overflateaktivt middel. I U.S. patent 3 826 311 beskrives anvendelsen av en viss copolymer av (3-acrylamido-3-methyl)-butyl-trimethylammoniumklorid og acrylamid med en molekylvekt på minst 100.000 for å redusere vannproduksjonen av fingering i en vannflømningsfremgangsmåte under anvendelse av emulsjoner av en vannoppløselig anionisk vinyl-addisjonspolymer og en vannoppløselig kationisk polymer.

Foruten de ovenfor beskrevne publikasjoner er der mange publikasjoner som beskriver fremgangsmåter for anvendelse, fremstilling og bruk av polymerer for behandling av jordformasjoner. Utvalgte patenter og artikler er som følger:

1. Kanadisk patent nr. 731 212
2. Kanadisk patent nr. 864 433
3. U.S. RE 29 595
4. U.S. 1 877 504
5. U.S. 2 138 763
6. U.S. 2 222 208
7. U.S. 2 223 930
8. U.S. 2 223 933
9. U.S. 2 265 759
10. U.S. 2 272 489
11. U.S. 2 296 225
12. U.S. 2 296 226
13. U.S. 2 331 594
14. U.S. 2 345 713
15. U.S. 2 382 185
16. U.S. 2 570 895
17. U.S. 2 663 689
18. U.S. 2 677 679
19. U.S. 2 731 414
20. U.S. 2 745 815
21. U.S. 2 758 970

22. U.S. 2 761 843  
23. U.S. 2 771 138  
24. U.S. 2 772 179  
25. U.S. 2 801 984  
26. U.S. 2 801 985  
27. U.S. 2 823 191  
28. U.S. 2 924 861  
29. U.S. 2 827 964  
30. U.S. 2 842 338  
31. U.S. 2 842 492  
32. U.S. 2 852 467  
33. U.S. 2 864 448  
34. U.S. 2 908 641  
35. U.S. 2 940 729  
36. U.S. 2 940 889  
37. U.S. 2 985 609  
38. U.S. 3 002 960  
39. U.S. 3 020 953  
40. U.S. 3 023 760  
41. U.S. 3 025 237  
42. U.S. 3 028 351  
43. U.S. 3 039 529  
44. U.S. 3 042 641  
45. U.S. 3 050 493  
46. U.S. 3 051 751  
47. U.S. 3 053 765  
48. U.S. 3 057 798  
49. U.S. 3 070 158  
50. U.S. 3 087 543  
51. U.S. 3 102 548  
52. U.S. 3 108 069  
53. U.S. 3 116 791  
54. U.S. 3 179 171  
55. U.S. 3 210 310  
56. U.S. 3 254 719  
57. U.S. 3 283 812  
58. U.S. 3 284 393  
59. U.S. 3 305 016  
60. U.S. 3 308 885

155509

4

61. U.S. 3 317 442  
62. U.S. 3 334 689  
63. U.S. 3 349 032  
64. U.S. 3 367 418  
65. U.S. 3 370 647  
66. U.S. 3 370 650  
67. U.S. 3 376 924  
68. U.S. 3 380 529  
69. U.S. 3 382 924  
70. U.S. 3 399 725  
71. U.S. 3 415 673  
72. U.S. 3 418 239  
73. U.S. 3 419 072  
74. U.S. 3 422 890  
75. U.S. 3 434 971  
76. U.S. 3 451 480  
77. U.S. 3 483 121  
78. U.S. 3 483 923  
79. U.S. 3 491 049  
80. U.S. 3 494 965  
81. U.S. 3 500 929  
82. U.S. 3 510 342  
83. U.S. 3 516 944  
84. U.S. 3 537 525  
85. U.S. 3 545 130  
86. U.S. 3 562 226  
87. U.S. 3 565 941  
88. U.S. 3 567 659  
89. U.S. 3 572 416  
90. U.S. 3 578 781  
91. U.S. 3 603 399  
92. U.S. 3 609 191  
93. U.S. 3 624 019  
94. U.S. 3 625 684  
95. U.S. 3 635 835  
96. U.S. 3 640 741  
97. U.S. 3 660 431

155509

5

98. U.S. 3 666 810  
99. U.S. 3 734 873  
100. U.S. 3 738 437  
101. U.S. 3 741 307  
102. U.S. 3 744 566  
103. U.S. 3 779 316  
104. U.S. 3 729 914  
105. U.S. 3 781 203  
106. U.S. 3 791 446  
107. U.S. 3 820 603  
108. U.S. 3 822 749  
109. U.S. 3 826 311  
110. U.S. 3 827 495  
111. U.S. 3 827 500  
112. U.S. 3 830 302  
113. U.S. 3 833 718  
  
114. U.S. 3 842 911  
115. U.S. 3 845 824  
116. U.S. 3 868 328  
117. U.S. 3 868 999  
118. U.S. 3 888 312  
119. U.S. 3 893 510  
120. U.S. 3 768 566  
121. U.S. 3 898 165  
122. U.S. 3 909 423  
123. U.S. 3 922 173  
124. U.S. 3 939 912  
125. U.S. 3 974 220  
126. U.S. 3 994 344  
127. U.S. 4 021 355  
128. U.S. 4 033 415  
129. U.S. 4 029 747  
130. U.S. 4 058 491  
131. U.S. 4 069 365  
132. U.S. 4 073 763  
133. U.S. 4 079 027  
134. U.S. 4 079 059

155509

6

135. U.S. 3 878 895

136. U.S. 4 094 795

137. U.S. 4 094 831

Artikler og bøger

1. Barkman, J.H.; Abrams, A.; Darley, H.C.H.; & Hill, H.J.; "An Oil Coating Process to Stabilize Clays in Fresh Water Flooding Operation," SPE-4786, SPE of AIME Symposium on Formation Damage Control, New Orleans, La., Feb. 7-8, 1974.
2. Coppel, Claude F.; Jennings, Harley X.; & Reed, M.G.; "Field Results From Wells Treated With Hydroxy-Aluminum," JOURNAL OF PETROLEUM TECHNOLOGY (Sept. 1973) s. 1108-1112.
3. \_\_\_\_\_ Dow Chemical Company, "PEI Polymers...Infinite Modifications, Practical Versality," Copyrighted 1974.
4. Graham, John W.; Monaghan, P.H.; & Osoba, J.S.; "Influence of Propping Sand Wettability of Productivity of Hydraulically Fractured Oil Wells," PETROLEUM TRANSACTIONS, AIME, Vol. 216 (1959).
5. Hower, Wayne F.; "Influence of Clays on the Production of Hydrocarbons," SPE-4785, SPE of AIME Symposium on Formation Damage Control, New Orleans, La., Feb. 7-8, 1974.
6. Hower, Wayne F.; "Adsorption of Surfactants on Montmorillonite," CLAYS AND CLAY MINERALS, Pergamon Press (1970) Vol. 18, s. 97-105.
7. Hoover, M.F., & Butler, G.B.; "Recent Advances in Ion-Containing Polymers," J. POLYMER SCI, Symposium No. 45, 1-37 (1974).
8. Jackson, Kern C.; TEXTBOOK OF LITHOLOGY, McGraw-Hill Book Company (1970) (Library of Congress Catalogue Card No. 72-958LO) s. 95-103.
9. Theng, B.K.G.; THE CHEMISTRY OF CLAY-ORGANIC REACTIONS, John Wiley & Son (1974) (Library of Congress Catalog Card No. 74-12524) s. 1-16.

10. Veley, C.D.; "How Hydrolyzable Metal Ions Stabilize Clays To Prevent Permeability Reduction," SPE-2188, 43rd Annual Fall Meeting of SPE of AIME, Houston, Texas (Sept. 29-Oct. 2, 1968).
11. \_\_\_\_\_ Milchem Incorporated, "Milchem's SHALE-TROL Sticky Shale Can't Stop You Anymore," DF-5-75-1M.
12. \_\_\_\_\_ Chemergy Corporation, "Maintain Maximum Production With PermaFIX and PermaFLO Treatments for CLAY/FINE and SAND CONTROL."
13. ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, Suppl. No. 1, "Alkylenimine Polymers," Interscience Publ., N.Y., Copyrighted 1976, s. 25-52.
14. Roberts, John D. & Caserio, Marjorie, C., BASIC PRINCIPLES OF ORGANIC CHEMISTRY, Pub. W.A. Benjamin Inc., N.Y., 1965.
15. Mettzer, Yale L.; WATER SOLUBLE RESINS AND POLYMERS, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J., 1976
16. Whistler, Roy L.; INDUSTRIAL GUMS, Academic Press, N.Y., 1973.
17. Hoover, Fred M.; "Cationic Quaternary Polyelectrolytes-- A Literature Review," J. MACROMOL. SCI-CHEM., A4(6), October, 1970, s. 1327-1418.
18. Robinson and Stokes, "Electrolyte Solutions," Butterworth Scientific Publications, 1959.
19. \_\_\_\_\_ "Enhanced Oil and Gas Recovery & Improved Drilling Methods," 4th Annual DOE Symposium, Vol. 1A (Oil) of Proceedings, Aug. 29-31, 1978; pp B-1/1-B-1/25; Tulsa, Okla; Published by The Petroleum Publishing Co., Box 1260, Tulsa, OK 74104.

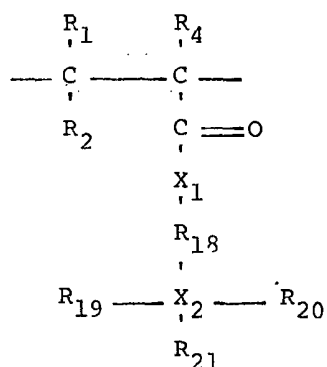
I tillegg til de ovenstående publikasjoner beskriver en svevende patentansøkning USSN 901 664 innlevert 4. mai 1978, anvendelsen av forskjellige polymerer for å stabilisere leirer i jordformasjoner, særlig i en underjordisk formasjon. Ovenstående publikasjoner og andre her omtalte publikasjoner inkorporeres heri ved henvisning i nødvendig grad.

Den foreliggende fremgangsmåte av den innledningsvis nevnte art er særpreget ved at det anvendes en forgrenet, organisk

155509

8

polymer med en grunnkjede av polymérenheter og minst én grenkjede forbundet med grunnkjeden dannet av to eller flere polymerenheter, idet polymerenhetene er de samme eller forskjellige og er fra gruppen bestående av slike med strukturformelen



hvor  $R_1$  og  $R_2$  kan være de samme eller forskjellige og består av hydrogen eller en alkylgruppe,

$R_4$  er hydrogen eller et hydrocarbonradikal som kan inneholde alkylgrupper eller alkylgrupper og heterogrupper eller kombinasjoner derav, idet hvert hydrocarbonradikal inneholder 1-10 carbonatomer,  $X_1$  og  $X_2$  er de samme eller forskjellige og består av heteroradikaler avledet fra nitrogen, oxygen, fosfor eller svovel, og  $R_{18}$  består av et hydrocarbonradikal som kan inneholde alkylgrupper eller alkylgrupper og heterogrupper eller kombinasjoner derav, idet hvert hydrocarbonradikal inneholder 1-10 carbonatomer, og  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  og  $R_{21}$  kan være de samme eller forskjellige og uavhengig av hverandre være fraværende og består av hydrogen eller hydrocarbonradikaler som kan inneholde alkylgrupper eller alkylgrupper og heterogrupper eller kombinasjoner derav, idet hvert hydrocarbonradikal inneholder 2-50 000 carbonatomer, forutsatt at forholdet mellom carbonatomer og heteroatomer i den organiske polymer er 6:1 eller derunder og at den organiske polymer er hydrofil.

Med fluidum skal vandige eller organiske fluida eller kombinasjoner derav forstås. "Vandige fluida" er her anvendt for å betegne et hvilket som helst fluidum inneholdende noe vann. Det kan også inneholde andre bestanddeler som hydrocarboner (som alkoholer, ethere og andre blandbare eller delvis blandbare oppløsningsmidler), syrer, vannopløselige eller med vann dispergerbare salter, lett forgassbare bestanddeler (som  $\text{CO}_2$  og  $\text{N}_2$ ) eller faste stoffer (som sand, Portland-cement og oppstøttingsmidler), eller andre plaster eller polymerer som harpikser. Disse materialer kan innbefatte dem som er herdbare til et stivt eller halvstivt fast stoff såvel som dem som ikke er herdbare. Fluidumet kan også inneholde partikkelformig materiale som sand, leire eller syreopløselige partikler (f.eks. carbonat). Disse fluidumegenskaper er primært viskositet og den resulterende tilsynelatende viskositet av fluidumet i forskjellige medier. Denne endring av fluidumegenskaper er nyttig for å frembringe viskositetsøkede og gelerte fluida og for å behandle forskjellige substrater for å endre egenskapene hos substratet som dets overflateaktive natur eller samvirkningen mellom et behandlet substrat og forskjellige fluida. Preparatene anvendt ved foreliggende oppfinnelse for å endre fluidumegenskaper eller behandle forskjellige substrater, kan sammensettes til å gi den ønskede kombinasjon av preparategenskaper, f.eks. oppløselighet, affinitet eller frastøtning overfor forskjellige fluida og/eller faste stoffer; stabilitet mot eller nedbrytning av bestanddeler som oxygen, syrer og vann ved forskjellige temperaturer; eller viskositetsegenskaper som varierer med tid, temperatur, konsentrasjon, etc. Disse fremgangsmåter har særlig anvendelse ved fortykning av forskjellige fluida som vandige fluida og syrer for behandling av jordformasjoner særlig dem som gjennomskjæres av en brønn som dem som anvendes for å produsere



atomer eller grupper som, som her anvendt, er oxygen, nitrogen, svovel, fosfor, metaller som alkalimetallene, jordalkalimetallene, metallene i gruppe IV, V og VII av det periodiske system, kombinasjoner derav og kombinasjoner derav med carbon og/eller hydrogen. Ioniske grupper kan være innbefattet i eller med aromatiske grupper, heterocycliske grupper, unettede bindinger, carboxyl, carbonyl, keto, amid, imid, sulfo, hydroxyl og lignende.

Oppfinnelsen kan således bredt sett betraktes som anvendelsen av visse typer av forgrenede polymerer og oppdagelsen av visse forgrenede polymerer som har uventet stabilitet og effektivitet. Eksempelvis kan ved behandling av en jordformasjon eller endring av egenskaper av et vandig fluidum under anvendelse av en vanddispergerbar polymer, behandlingen eller endringen forbedres ved å anvende en av disse forgrenede polymerer med en molekylvekt på 900-50.000.000 med et gjennomsnitt av minst én grenkjede pr. hovedkjede og hvor grenkjeden har en gjennomsnittslengde på minst to polymerenheter. Den forgrenede polymer kan eventuelt være ionisk eller inneholde ioniske og/eller ikke-ionogene segmenter avhengig av den spesielle virkning og anvendelse som ønskes. Den forgrenede polymer kan være fremstilt ved en hvilken som helst av flere metoder eller variasjoner og kan fremstilles til å inneholde den spesielle kombinasjon av segmenter og egenskaper som ønskes i lys av læren heri. Likeledes kan den forgrenede polymer anvendes eller brukes ved en hvilken som helst av en rekke fremgangsmåter eller variasjoner derav.

Ved et aspekt av oppfinnelsen anvendes forgrenede ioniske polymerer til å behandle partikkelformige eller fibrøse formasjoner, særlig jordpartikler, for å endre væskestrømningsegenskapene og/eller overflateegenskapene av partiklene eller jordformasjonen. De forgrenede polymerer anvendes til å endre viskositeten eller gelstrukturen av mange vandige væsker og endre overflateegenskapene, væskestrømningen og tiltreknings-/frastøtningsegenskapene i mange formasjoner. De samme eller forskjellige mekanismer kan bevirke endringene i de forskjellige anvendelser. Formasjonene kan bestå av løse eller konsoliderte partikler eller fibre. Formasjonen kan også være suspenderte partikler, fibre eller masser. En formasjon

155509

12

kan være en fast impermeabel masse som er blitt etset eller lutet til å danne en porøs, permeabel formasjon som er ekvivalent med en porøs, permeabel formasjon dannet ved sammenpresning av partikler eller fibre. Sammenpressede formasjoner kan være løse eller konsolidert av naturlige eller kunstige bindemidler som harpikser, uorganiske cements, innbefattende silikat- og Portland-typer. Som anvendt her, skal partikkelformig og partikkelformig formasjon innbefatte alle de ovennevnte typer av partikler, formasjoner eller strukturer. Væskestrømnings- eller overflateegenskapene betyr nettoresponsen av partiklene eller formasjonen til strømming eller motstand mot strømming i forhold til en spesiell væske og til den tiltrekkende, frastøtende eller relativt inerte natur av partiklene eller formasjonen overfor én eller flere væsker eller materialer suspendert i væskene. Partiklene kan være suspendert i en væske eller pakket enten løst eller fast til en masse. Innen dette aspekt av oppfinnelsen angår en spesiell fremgangsmåte behandlingen av partikler pakket til en formasjon for å nedsette permeabiliteten av formasjonen mot strømming av vann eller en vandig væske. Fremgangsmåten omfatter bare å anbringe eller kontakte en væskefase inntil formasjonen inneholdende en effektiv mengde av en polymer for å behandle i det minste en del av den inntilliggende formasjon. Den behandlede sone bør fortrinnsvis ha en minimumstykkelse på 25 mm. Selvsagt bør ved anvendelser for å endre vandige væskers egenskaper, som å endre væsketap av en behandlings- eller borevæske, inntrengningen av vandig væske og forgrenet polymer være et minimum eller bare en brøkdel av 25 mm. Polymeren er fortrinnsvis en forgrenet organisk polymer med en molekylvekt på 900-50.000.000 med en hovedkjede med reaktive områder på hvilke en grenkjede kan bli eller er blitt festet, idet grenkjeder er bundet med hovedkjeden i en konsentrasjon på 0,1-99% av de reaktive områder. Den forgrenede organiske polymer inneholder også en hydrofil del i en konsentrasjon tilstrekkelig til å frembringe den ønskede hydrofile-hydrofobe balanse innen formasjonen og å endre de hydrofile egenskaper i formasjonen. Denne væskefase strømmes eller pumpes eller injiseres inn i formasjonen og polymeren tillates å komme i kontakt med formasjonen. Til dette bruk har de foretrukne grupper av polymerer bindingsgrupper, dvs. ioniske grupper for binding eller feste

til formasjonen. Eksempelvis vil, når formasjonen har en generell anionisk natur, en foretrukken polymer være en kationisk polymer slik at de kationiske grupper kan feste seg eller forbinde seg med de anioniske områder i formasjonen. Polymerene med høyere molekylvekt og polymerer med høye konsentrasjoner av ioniske grupper er også tilbøyelige til å gjøre behandlingen mere permanent og til å ha forbedret effektivitet.

Ved nok et annet aspekt av oppfinnelsen kan en annen gruppe polymerer anvendes som har noen hydrofobe og/eller oleofile deler, grener eller totalnatur slik at disse polymerer kan festes til formasjoner eller suspenderes i væsker i formasjonen for å frembringe en overflatevirkning på partiklene eller formasjonen som senker strømmingen av organiske væsker eller hydrocarbonvæsker og øker permeabiliteten av formasjonen overfor vandige væsker eller ville være tilbøyelige til å gelere hydrocarbonfluida eller fluida på organisk basis. Som anvendt her, innbefatter hydrocarbonfluida både olje, gass og blandinger derav. Et aspekt ved endringen av permeabiliteten av formasjonen er forandringen av vann-olje-forholdet (WOR). Som anvendt her, skal WOR innbefatte forholdet av vandig fluidum til hydrocarboner innbefattende olje, gass eller blandinger derav. Produksjonen av forskjellige polymergrupper for å oppnå den ønskede modifikasjon, frembringe de ønskede tiltrekkende, frastøtende eller suspenderende egenskaper, og frembringe ønsket viskositetsøkning, gelering eller preferanse for organiske eller vandige væsker kan frembringes i lys av det som her er angitt.

Eksempelvis kan en foretrukken gruppe av kationiske polymerer som er hydrofile og har sterkt hydrofile grenkjeder, anvendes for å behandle eller feste seg til en formasjon med anioniske områder. Denne festing er lengevarende eller i det vesentlige permanent idet virkningen ikke lett fjernes ved vasking eller strømming gjennom formasjonen med syrer, baser, organiske eller vandige væsker. Disse polymerer er også nyttige for leirestabilisering. Den hydrofile del av polymeren hydratiseres i nærvær av vann, saltlake eller de fleste vandige væsker som menes å bevirke pseudostruktur i den vandige væske som fører til en tilsynelatende økning i viskositet. Eller med andre ord er nettovirkningen å øke motstanden mot strømming eller trykk

som kreves for å frembringe en gitt strøm av vandig væske. Den hydrofile del menes å bli delvis dehydratisert, krympe eller danne en glattere strømningskanal i nærværet av hydrocarboner eller andre organiske væsker, og derved øke permeabiliteten overfor organiske væsker eller ikke vesentlig forandre permeabiliteten overfor hydrocarboner. Visse foretrukne her anvendte polymerer har en effektivitet slik at de frembringer minst en 10% forandring i den relative permeabilitet overfor en vandig væske i de fleste løse eller konsoliderte partikkelformige formasjoner, enten pakker eller kjerner. Denne hydrofile natur av den forgrenede polymer gir også et vandig geleringsmiddel med en uventet høy effektivitet og høy stabilitet selv i vandige og særlig sure væsker. Effektiviteten til å gelere en vandig væske indikeres av en betraktelig økning i viskositet som minst en 10% økning sammenlignet med lignende polymerer som er lineære.

Dessuten har visse grupper av polymerer langtidsstabilitet, hvilket betyr at denne virkning vil vare selv etter at 1000 porevolum av en normalt skadelig væske er blitt ført gjennom den behandlede formasjon. Denne stabilitet vil bli påvirket av naturen av polymeren og den spesielle formasjon som behandles. Eksempelvis foretrekkes i siliciumholdige eller anioniske formasjoner en kationisk polymer, og for kationiske eller nøytrale formasjoner som kalksten eller dolomit, foretrekkes en anionisk eller amfoter polymer. For formasjoner og/eller som ikke har en klar ionisk karakter eller hvor den ioniske natur er svak, kan stabiliteten eller langlivetheten ofte forbedres ved å øke molekylvekten av polymeren (f.eks. tverrbinding) og/eller lengden eller antallet av grenkjeder.

En annen foretrukken gruppe av polymerer har i det vesentlige en nøytral, ikke-ionogen eller amfoter natur slik at de blir adsorbent fortrinnsvis svakt på vertformsjonen og/eller andre faste stoffer, f.eks. suspenderte partikkelformige faste stoffer. Dessuten kan denne polymer solvatiseres og/eller svelle med både vandige og organiske væsker avhengig av den eksakte hydrofile/hydrofobe natur av polymeren for å gi den ønskede motstand mot strømming. Disse polymerer kan anvendes for surgjøring, oppbrytning, grus- eller sandpakning, avstengning av væskestrøm i en formasjon, avledning av væsker, boring, brønn-

avslutning, cementinjeksjon, flømning eller tertiær utvinning eller en kombinasjon derav. De er særlig nyttige for mobilitetskontroll som i polymerflømning og andre forsterkede utvinningsmetoder.

Særlige anvendelser for foretrukne grupper av forgrenede polymerer innbefatter (1) vann-til-olje-forholdsreduksjon (dvs. WOR) i brønner, (2) reduksjon av vannstrømning, (3) økning av strømmen eller produksjonen av hydrocarboner innbefattende olje, gass eller blandinger derav, enten alene eller i nærvær av en vandig væske, (4) avplugging eller avledning av vandig væskestrøm i eller inn i deler av en formasjon, (5) økning av viskositet og/eller væsketapskontrollvæsker anvendt i en brønn som i bærel eller behandlingsvæsker, gruspakningsvæsker, boring, restaurerings- eller avslutningsvæsker, (6) avledning av brønn- eller formasjonsvæsker, f.eks. for å endre mobilitet eller injeksjonsprofil eller for å regulere væskeinjeksjon, (7) reduksjon eller økning av motstanden mot strømning av vandige væsker, organiske væsker, blandinger derav eller en bestanddel derav i en formasjon, (8) økning av viskositeten av vandige eller organiske væsker og særlig når disse væsker går inn i eller møter visse typer av formasjoner, (9) avvisning av visse væsker, salter, faste stoffer eller materialer i en formasjon eller struktur, eller suspendert i en væske, (10) gelering av vandige væsker, særlig sure væsker, (11) som bærevæsker for partikkelformige faste stoffer, f.eks. gruspakning, oppbrytning, surgjøring eller en kombinasjon derav, (12) leirestabilisering, (13) som et flokkuleringsmiddel for suspenderte partikler, (14) behandling av overflater for å bringe dem til å tiltrekke eller avstøte vandige eller organiske væsker eller ioniske materialer, (15) som en syreekstender eller retarderingsmiddel, (16) væsketapsregulering og/eller viskositetsøker for oppbrytning og/eller surgjøring, (17) forhindring eller brytning av visse emulsjoner, særlig vann og hydrocarbonemulsjoner som vanligvis finnes i formasjoner, (18) dannelse av en vandig pakningsgel rundt ledninger som rørledninger, brønner, tunneler, grubesjakter, kloakker, hydrocarbon-lagerhuler, (19) virkning som et overflateaktivt eller bindingsmiddel mellom faste stoffer og væsker; én eller flere væskefaser som for å øke adhesjon av harpikser eller konsolideringsmaterialer til visse overflater; eller én eller flere faste

faser som mellom faste stoffer suspendert i en væske eller en formasjon, og (20) behandling av ubelagte eller dårlig belagte siliciumoxydflater i en harpikskonsolidering av faste stoffer (f.eks. gruspakker, formasjonspartikler og lignende) for å gjøre konsolideringen mere bestandig mot vann-nedbrytning.

Generelt sagt omfatter således en foretrukken anvendelse av foreliggende oppfinnelse én eller flere fremgangsmåter med ett eller flere polymerpreparater for å endre overflateegenskapene av og/eller væskestrømningsegenskaper eller et substrat eller en formasjon, som innbefatter å bringe den nevnte formasjon i kontakt med en sterkt forgrenet organisk polymer som har en festedel og en modifieringsdel. Festedelen av polymeren har i alminnelighet ioniske grupper som tilveiebringer den ønskede ioniske binding eller avstøtning i formasjonen. Den modifierende del av polymeren har den hydrofile-hydrofobe balanse som ønskes for å gi de ønskede formasjonsoverflateegenskaper og/eller samvirkning med væsker som gelering og økning eller nedsettelse av permeabilitet overfor visse væsker.

Foretrukne polymerer kan klassifiseres i henhold til hovedegenskapene i formasjonen som skal behandles eller anvendes, typen av polymer-feste- eller-adsorpsjonsmekanisme, typen av modifierende polymerdel, polymeroppløselighet eller suspenderingsegenskaper og funksjonene som polymeren kan utføre som vist i den følgende tabell.

Egenskaper hos forgrenede polymerer

Polymer		Formasjon		Funksjon
Festedel		Modifiseringsdel		
Adсорp- sjons- styrke	Hydrofil/ hydrofob	Ionisk natur	Oppløselighets- natur av polymer	Hoved- ionisk natur
Kationisk	Stærk	Hydrofil	Vandige væsker og/eller polare oppløsningsmidler	Sand- Anionisk
Anionisk eller amfoter	Moderat	Hydrofil	Vandige væsker og/eller polare oppløsningsmidler	Kalk- Kationisk
Kationisk	Sterk	Hydrofob	Organiske oppløsningsmidler	Sand- Anionisk
Anionisk eller amfoter	Moderat	Hydrofob	Organiske oppløsningsmidler	Kalk- Kationisk
Ikke- ionogen	Svak eller ingen	Hydrofil	Vandige væsker og/eller polare oppløsningsmidler	Sand- Kationisk

Nedsettelse av vannpermeabilitet, økning av oljestrømning eller økning av vandig væskeviskositet.

Nedsettelse av vannpermeabilitet, økning av oljestrømning eller økning av vandig væskeviskositet.

Økning av vannpermeabilitet eller økning av organisk væskeviskositet.

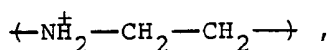
Økning av vandig væskeviskositet eller avledning av vandig væskestrøm

155509

Ved en utførelsesform av oppfinnelsen fremskaffes der en enkel én-trinns, én-fase, eller ett-middels-behandlingsprosess for å modifisere overflateegenskapene, fuktbarheten eller væskestrømningsegenskapene av en jordformasjon, særlig en underjordisk formasjon gjennomskåret av en brønn som en produserende olje- eller gassbrønn. Behandlingen kan også utføres ved podning eller dannelsen av forgrenede polymerer in situ. Denne behandling er i det vesentlige permanent og meget stabil overfor syrer, oxygen og temperaturer opptil minst 93-177°C. For noen foretrukne polymerer kan endog høyere temperaturer tolereres. Behandlingen er dessuten meget stabil i nærvær av de fleste elektrolyttoppløsninger som salt eller saltlake som vanligvis påvirker andre polymerer (f.eks. polyacrylamider og derivater) som tidligere ble anvendt for slike behandlinger. Disse acrylamidpolymerer er tilbøyelige til å desorberes eller brytes ned i formasjonen. Ved denne behandlingsprosess bringes en viss gruppe forgrenede organiske polymerer med en molekylvekt i området 900-50.000.000 i kontakt med eller tilsettes til et fluidbæremedium, fortrinnsvis en vandig væskefase, til formasjonen. Det polymere bærefluidum kan også være en emulsjon, vandig oppløsning av uorganiske salter, en hydrocarbonvæske, et polart oppløsningsmiddel som polare og/eller oxygenerte hydrocarboner eller blandinger derav. Polymeren har visse ioniske og hydrofile egenskaper. Avhengig av de overflateegenskaper eller fuktbarhetsegenskaper som ønskes for den behandlede jord- eller partikkelformasjon, kan polymeren være ikke-ionogen, amfoter, nøytral, anionisk, kationisk eller en kombinasjon derav. For behandling av de fleste sandstensformasjoner og særlig underjordiske oljeproduserende formasjoner, foretrekkes den kationiske polymer. For noen formasjoner som dem som har en høy konsentrasjon av carbonat, foretrekkes den anioniske polymer eller den amfotere polymer. Hvor svak eller reversibel adsorpsjon foretrekkes, kan ikke-ionogene polymerer anvendes, som for polymerflømning eller ved tertiær flømning for å endre mobilitetsforholdet av væskefasene i formasjonen. Den ionogene polymer har fortrinnsvis en beregnet ionisk konsentrasjon på ca.  $5 \times 10^{-2}$  -  $1 \times 10^{-10}$  eller fortrinnsvis  $5 \times 10^{-2}$  -  $1 \times 10^{-5}$  ioniske områder pr. gramatomvekt.

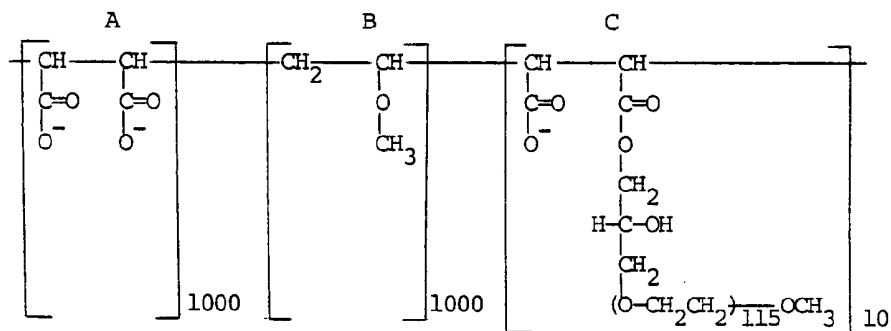
Den ioniske konsentrasjon av visse foretrukne polymerer be-

regnes ved å addere antallet ladninger i form av ionisk ladede atomer, radikaler eller grupper innbefattende både hovedkjeden, vedhengende grupper og grenkjeder, og derpå dividere dette antall ladninger med gramatom- eller molekylvekten av den gjentatte polymerenhet eller representative del av polymeren. Dette gir antallet ladninger pr. representativ vektenhet av polymeren. Eksempelvis har polyetylenamin med ett nitrogen for hver gjentatt polymerenhet, f.eks.



ett positivt ladet nitrogen eller kation pr. gjentatte enhet og en molekylvekt på 44 som gir en ladningstetthet på  $1/44$  eller ca.  $2,3 \times 10^{-2}$ . Dette innbefatter ikke mot-ionet ( $\text{A}^-$ ). For polymerer som polyalkylaminer kan den ioniske ladning eller ionisasjonsgraden varieres eller forandres ved å innstille pH, oppløsningsmiddel eller salter i oppløsningen. For ioniske konsentrasjonsberegningsforhold kan alle atomer, radikaler eller grupper som vanligvis kan være ladet under de samme anvendelsesbetingelser, ansees som ladet for beregningen unntagen når innstillinger for å ionisere noen grupper ville deionisere eller gripe forstyrrende inn i andre.

Et annet eksempel på beregning av ladningstetthet for en forgrenet copolymer med enheter A, B og C som:



er:

Beregning av gramatom- eller molekylvekt

<u>Polymer- enhet</u>	<u>Molekylvekt av enhet</u>	<u>Antall enheter</u>	<u>Vekt av enheter i polymeren</u>
A	114	1000	114.000
B	58	1000	58.000
C	5263	10	<u>52.630</u>
			224.630 gj.snittl. gramatom- eller molekylvekt.

Beregning av antall ladninger pr. enhet

<u>Polymer- enhet</u>	<u>Ladninger pr. enhet</u>	<u>Antall enheter</u>	<u>Antall ladninger</u>
A	2	1000	2000
B	0	1000	0
C	1	10	<u>10</u>
			2010 Totalt gjennom- snittl. antall ladninger

Gj.snittl. ladingkonsentrasjon = 2010 ladninger/224.630  
vekt =  $8,9 \times 10^{-3}$  ladninger pr. gramatomvekt.

En foretrukken type av forgrenede polymerer har en i det vesentlige lineær hovedkjede med aktive områder på hvilke grenkjeder kan bindes. Denne i det vesentlige lineære hovedkjede kan være en homopolymer eller en copolymer med de reaktive områder i hovedkjeden eller på vedhengende grupper. I det vesentlige lineær er her anvendt for å omfatte også polymerer med vedhengende grupper som ikke er mere enn ca. to polymerenheter i lengde. Monomerenhetene av denne hovedkjede kan være eller inneholde alifatiske, aromatiske, heterogrupper, eller kombinasjoner derav. Som anvendt her, betegner "homopolymer" en polymer fremstilt ved å anvende monomerer med en konsentrasjon på minst

98% av en type av monomer, og copolymer dekker polymerer fremstilt under anvendelse av mere enn én type monomer i konsentrasjoner på minst ca. 1%, dvs. betydelige mengder. Uttrykket copolymer som anvendt her, innbefatter copolymerer, terpolymerer, etc., med 2-8 typer av monomerer i forskjellige konsentrasjoner

eller homopolymerer hvor noen monomerenheter eller polymerenheter er blitt derivatisert som hydrolysert acrylamid. Både homopolymerer og copolymerer eller deler derav kan fremstilles i en én-trinns regulær eller en tilfeldig polymerisasjon av monomerer, oligomerer, polymerer eller blandinger derav, eller ved flertrinns-polymerisasjon av monomerer, oligomerer, forpolymerer eller blandinger derav. De forgrenede polymerer kan innbefatte tilfeldig polymeriserte deler, regulært polymeriserte deler, blokkpolymeriserte deler eller kombinasjoner derav. Den forgrenede polymer eller deler derav kan fremstilles ved en hvilken som helst av en rekke konvensjonelle sats- eller kontinuerlige polymerisasjonsprosesser eller kan polymeriseres in situ som i en underjordisk formasjon hvor den skal påføres eller anvendes. Effektiviteten av den forgrenede polymer for en spesifikk anvendelse, dens struktur og viskositet, graden av forgrening, lengde av polymerkjeder og lignende, er følsomme overfor polymerisasjonsbetingelser og den nøyaktige kontroll av faktorer som temperatur, fortynningsmidler eller oppløsningsmidler, trykk, pH, elektrolytttype og konsentrasjon, omrøring og andre vanlige variable. Hver grenkjede kan være i det vesentlige lineær, selv sterkt forgrenet eller med den ønskede forgreningsgrad som angitt her.

Stabiliteten av den forgrenede polymer er en funksjon av polymerbindingene og miljøet for hvilket de utsettes. Polymeren bør være stabil ved utsettelse for høy temperatur, syre, oksydasjon, hydrolyse og skjær. For WOR-anvendelser er høy stabilitet ønskelig. For andre anvendelser som gelering av syrer behøver polymeren ikke å være så stabil over lengre tidsperioder. Foretrukne hovedkjedebindinger innbefatter C-C, C-N-C, C-O-C og kombinasjoner derav. Stabiliteten av bindingene i forgreningskjede og vedhengende grupper er også kritisk, og stabiliteten bør være høy for de fleste anvendelser. For å endre væskestrømningsegenskaper i formasjoner inneholder visse foretrukne forgrenede polymerer polyamin- og polyether-bindinger i grenene. Det antas at forgreningen også øker hovedkjedestabiliteten av visse polymerer som dem som inneholder esterbindinger. Visse foretrukne polymerer med C-C-binding, esterbinding og polyethergrener har forblitt forbausende effektive ved temperaturer over ca.  $177^{\circ}\text{C}$ . Dette gir en høystabil foretrukken polymer. Ved

carbon-til-carbon-bindingen er de ioniske grupper og hydrofile eller vannoppløseliggjørende grupper i vedhengte grupper eller i grenkjeder. For tilstrekkelig vannoppløselighet bør der være minst én ionisk eller hydrofil gruppe for omtrent hver 5 eller 6 carbonatomer. Dvs. at carbon-til-heteroatom eller gruppeforholdet bør være mindre enn ca. 7:1. Naturen av de ioniske eller hydrofile grupper og typen av carbon- eller hydrocarbon-grupper som er tilstede, vil påvirke oppløseligheten og forholdet av carbon- til hydrofile grupper. En foretrukken gruppe av polymerer er vannoppløselige polymerer, men alle polymerer behøver ikke å være vannoppløselige avhengig av deres anvendelse eller funksjon. "Vannoppløselighet" er her anvendt for å betegne en oppløselighet på minst 5 deler pr. million (ppm), fortrinnsvis ca. 1 vekt%, i en vandig væske. For at polymerer skal bli ionisk bundet til en ladet formasjon eller struktur som behandles, må polymeren være i det minste dispergerbar i et fluidum og i det minste delvis ioniserbar i nærvær av et oppløsningsmiddel som vann, et polart oppløsningsmiddel eller blandinger derav. Det kan være ønskelig å anvende hydrocarbonvæsker, substituerte eller polare hydrocarboner som oxygenerte hydrocarboner. Disse hydrocarbon-oppløsningsmidler innbefatter alkoholer (methanol, ethanol, isopropanol), glycolethere og ethylenglycol og lignende. Lett forgassbare bærefluida nyttige ifølge oppfinnelsen innbefatter, men er ikke begrenset til, carbondioxyd, ammoniakk, nitrogen, lavmolekylære hydrocarboner eller substituerte hydrocarboner. Disse materialer kan også anvendes som en lett forgassbar bestanddel av et væskesystem eller som en hovedbestanddel av en tåke eller skumbærer. Disse fluida kan anvendes som oppløsningsmidler, bærefluida, forspylinger, efterspylinger eller en kombinasjon derav for å anbringe eller suspendere polymeren. Graden av forgrening, tverrbinding, molekylvekt og stereokonfigurasjon må også taes i betraktning sammen med de kjemiske bestanddeler, f.eks. hydrofile grupper og ionisk natur, for å bestemme oppløseligheten, tiltrekning, frastøtning, suspensjon, adsorpsjon og andre egenskaper som bestemmer styrken av binding til formasjonen eller suspensjonen i et fluidum, såvel som fluidumegenskapene innbefattende adsorpsjon, hydratisering og motstandsdyktighet mot eller fremming av fluidumstrømning for enten vandige eller organiske fluida. For noen anvendelser kan det være ønskelig å

ha en polymer eller deler derav som frastøter, suspenderer eller dispergerer faste stoffer, den omgivende formasjon og/eller andre polymerkjeder. En høymolekylær polymer med en høy konsentrasjon av hydrocarbongrupper ville være tilbøyelig til å gi et høyviskøst fluidum og være mindre oppløselig i vandige fluida. Denne polymer kunne også være oppløselig eller dispergerbar i organiske fluida. En høy konsentrasjon av hydrofile grupper ville være tilbøyelig til å øke vannoppløselighet, hydratisering eller solvatisering. Det antas at for en viss molekylvekt ville en sterkt forgrenet hydrofil polymer være tilbøyelig til å innfange eller påvirke mer vann enn en mer lineær hydrofil polymer, og den ville mer effektivt hydratiseres eller svulle for å øke viskositeten av et vandig fluidum hvori den var oppløst eller med hvilken den ble forenet mens bundet til en formasjon eller struktur. Dvs. at den tilfeldig forgrenede polymer ville ha et større hydrodynamisk volum eller forene seg med mer vann og være mer effektiv til å nedsette vandig væskestrømning. En polymer med lengre hydrofile grener ville imidlertid være mer effektiv for gelering av vandige væsker eller redusere WOR enn en med kortere grener, særlig i høypermeable formasjoner eller slike som har store porer.

Ved polymerer med høy oppløselighet i vandige fluida eller de som har høy ionisk konsentrasjon, er det ønskelig å ha heteroatomer eller -grupper som nitrogen, oxygen, fosfor, svovel, carboxyl, carbonyl, carbinol, cyano, ether, acetal, carboxyamid, alkyliden, alkylene eller substituerte aromatiske grupper i den forgrenede polymer. De første 11 atomer og grupper foretrekkes. Heterogruppene og grenkjedene bør velges for den ønskede stabilitet. De kan også velges for å nedsette stabiliteten av polymeren for noen anvendelser som ved hydrolyse, angrep av syre eller oxygen, eller termisk nedbrytning.

Ved en fremgangsmåte for fremstilling av den forgrenede polymer må hovedkjeden inneholde reaktive områder som vil reagere med et tilsvarende reaktivt område i monomeren eller i grenkjeden som skal bindes. Forgreningen kan også oppnås ved homopolymerisering hvor monomeren reagerer med andre monomere, oligomere eller polymerer under tilfeldig dannelse av grener eller en forgrenet polymer som i tilfelle av visse alkylimininer (f.eks. et

aziriden for å danne PEI) i hvilke alkylengruppen fortrinnsvis inneholder ca. 2-3 carbonatomer. Ved en annen fremgangsmåte kan grenkjeden bindes til en monomerenhet og derpå polymeriseres en type eller en blanding av monomerer for å danne hovedkjeden, grenkjeden eller begge deler. Forgrening kan også oppnåes ved reaksjon med eller podning av en forgrenet polymerkjede på en lineær hovedkjede, en svakt forgrenet hovedkjede eller en hovedkjede med vedhengende grupper. Grenkjeden kan festes ved tilsvarende reaktive områder til den lineære hovedkjede eller til det som kan betraktes som en vedhengende gren eller en vedhengende gruppe på grenkjeden. Etter at grenkjeden eller grenkjedemonomerene er festet, kan de reaktive områder betraktes som ikke lengre reaktive. Som ved hovedkjeden kan grenkjeden eller vedhengende grupper inneholde heteroatomer eller grupper som oxygen, nitrogen, fosfor og svovel. Den forgrenede polymer kan også fremstilles ved å omsette eller polymerisere én eller flere monomerer på reaktive områder i eller på hovedkjeden for å danne forgreninger av tilfeldig lengde på forskjellige steder på hovedkjedepolymeren og/eller på forskjellige forgreningskjeder.

Ved en fremgangsmåte kan de reaktive områder i polymerhovedkjeden, grenkjeden eller monomeren være et hvilket som helst atom, radikal eller gruppe som vil reagere med en tilsvarende reaktiv gruppe i hovedkjeden, grenkjeden eller monomeren for å binde grenkjeden til hovedkjeden. Ved dannelse, forgrening eller podning av polymeren må der være minst ett reaktivt område i hovedkjeden for å forbinde en forgreningskjede, men der kan være ett eller flere reaktive områder i grenkjeden så lenge tverrbinding ikke er noe problem av betydning. Det eller de reaktive områder kan betraktes som et forgreningsmiddel. Forgreningsmidlet kan også være en fullstendig monomer- eller polymerenhet med ett eller flere reaktive områder som vil reagere eller polymerisere under dannelse av den forgrenede polymer eller en del derav. Særlig for in situ podning eller polymerisasjon ville forgreningsmidlet bli betraktet som en mono-

mer, oligomer eller polymer, og ikke bare det reaktive område eller gruppen av slike som epiklorhydrin bundet til forgrenings- eller tverrbindingpolymeren. Noe tverrbinding kan tolereres og i enkelte tilfeller som lav ionisk tiltrekning, høy formasjonsporøsitet og høye temperaturomgivelser, er utstrakt tverrbinding sammen med forgreningen nyttig av hensyn til stabilitet og effektivitet, særlig for WOR-reduksjon, cementinjeksjon, avledning av strømning, etc. Den dannede polymer bør fremdeles være vannoppløselig.

De reaktive områder kan være valgt fra én eller flere av følgende kjemiske grupper for å reagere med et tilsvarende reaktivt område: (1) alkohol, (2) aldehyd eller keton, (3) alken, (4) alkylhalogenid, (5) alkyn, (6) amin, (7) en syre eller syre-ekvivalent innbefattende en ester, anhydrid eller et acylhalogenid, (8) amid, (9) epoxyd, (10) acetal eller ketal, (11) nitril, (12) sulfider og lignende eller ekvivalent reaktive grupper.

Effektiviteten av forgrenede polymerer til å redusere vannstrømning og/eller endre vandige væskeegenskaper synes å omfatte flere molekylære variable. Særlige egenskaper kan nedlegges i forgrenede polymerer for å tilfredsstille forskjellige anvendelser som forgreningsgrad, lengde av forgreninger, ionisk natur av hovedkjeden og forgreningene, molekylvekten av hovedkjeden og forgreninger, og tverrbindinggraden.

For å binde polymeren til partikkelformige faste stoffer foretrekkes det i alminnelighet at den overveiende ioniske ladning på overflatene av et substrat eller faste stoffer omsettes med en forgrenet polymer som har motsatte ioniske ladninger i hovedkjeden, men virkningen er ikke begrenset til denne mekanisme. Høymolekylære forgrenede polymerer er også tilbøyelige til å adhere til overflater som kan ha den samme overveiende overflate-ladning som polymeren. Noen grad av tverrbinding av de forgrenede polymerer er også tilbøyelig til å øke denne molekylvekt og gi denne forbedrede egenskap. Mekanismen eller mekanismene involvert i belegning av disse overflater, forstås ikke helt.

Større effektivitet til å redusere vannpermeabilitet har forbindelse med en høyere grad av forgrening og med den høyere molekylvekt av hydrofile forgreninger og hovedkjedestruktur. Noe tverrbinding kan være fordelaktig da molekylstrukturen forstørres. Tilstrekkelig åpenendede grener er imidlertid nødvendig for å bevirke reduksjonen i vannproduksjon og/eller mobilitet.

For binding til overveiende anioniske sandstens- (silicium-oxyd) formasjoner, bør visse foretrukne polymerstrukturer inneholde tilstrekkelig kationiske (+) områder til å bevirke sterk tiltrekning av polymeren til sandstensflater eller andre partikkelformige faste stoffer (anioniske overflateegenskaper). Disse sterkt kationiske polymerer vil også stabilisere leirer og fine materialer i en overflate eller underjordisk struktur under meddelelse av ønskelige egenskaper (beskrevet ovenfor) til formasjonen eller partikkelformige faste stoffer. Disse polymerer stabiliserer følsomme formasjoner som dem som inneholder leire slik at de er mindre følsomme overfor svelling, dispersjon, erosjon eller annen skade fra fluida som hydrocarbon-fluida (særlig gass), vandige fluida eller andre formasjonsfluida som kan resultere i migrering, plugging eller andre typer av skade som nedsetter permeabiliteten. Disse polymerer øker også stabiliteten av en harpikskonsolidert formasjon. Disse polymerer kan også modifisere overflateegenskapene av partikler som sand, silicamel, asbest og lignende.

I en annen situasjon er det ønskelig at overveiende kationiske partikkelformige faste stoffer bestående av calciumbestanddeler (kationiske (+) overflater) f.eks.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (dolomit),  $\text{FeCO}_3$  (siderit, etc.) behandles med polymerer inneholdende en tilstrekkelig mengde anioniske (-) områder til å føre til sterk tiltrekning av polymeren til de faste stoffer. Kalkstensformasjoner representerer de ovenfor beskrevne calciumholdige strukturer.

Formasjoner inneholder ofte partikkelformige faste stoffer av varierende eller blandet sammensetning og ioniske overflate-

egenskaper. Formasjonene kan behandles separat med to eller flere polymere typer, eksempelvis kan en behandling involvere en kationisk (+) polymerstruktur for å fremme tiltrekning til de anioniske (-) (sand, leirer, siliciumoxyd, etc.) overflater. En samtidig påfølgende behandling med en polymer inneholdende anioniske områder kan anvendes til å bevirke sterk attraksjon til de kationiske flater. Ovenstående eksempel beskriver en metode for behandling av en formasjon med forskjellige ioniske flater. Forgrenede polymerer med forskjellige ioniske grupper eller blandinger av forskjellige ioniske egenskaper kan også anvendes på en formasjon med en overveiende ionisk egenskap. Alternativt kan en polymer anvendt ifølge oppfinnelsen inneholde anioniske, kationiske eller andre typer av ioniske grupper, deler eller segmenter slik at formasjoner med blandet sammensetning eller flere formasjoner av varierende natur kan behandles med en type polymert materiale i ett eller flere trinn eller påføringer. Omfanget av oppfinnelsen innbefatter imidlertid andre metoder og modifikasjoner som representerer den angitte grunntanke.

For noen anvendelser er det ønskelig at de polymere molekyler kjennetegnes ved lite eller ingen kjemisk tverrbinding av polymersegmenter. Noe tverrbinding kan være ønskelig på andre områder. Polymerene må ha tilstrekkelig hydrofile egenskaper til å bevirke noen fortykning av vandige væsker. I alminnelighet har det for en gitt forgrenet polymerfamilie vært iaktatt at polymerer med høyere viskositet er mere effektive enn de av samme familie som har lavere viskositet ved den samme konsentrasjon.

For visse foretrukne polymerer kan hovedkjeden, hvis definierbar, være lineær, forgrenet, irregulært formet, eller på annet vis, og kan være sammensatt av en homopolymer- eller copolymerstruktur. Tilstrekkelig reaktive områder må være tilgjengelige på hovedkjeden for kjemisk binding av ønskelige polymerkjeder. Sidekjeder kan også være representert av en homopolymer eller copolymerstrukturer og kan anta en lineær, forgrenet, irregulært formet eller annen type konfigurasjon. Den forgrenede kjede kan også være festet til vedhengende grupper av en polymer hovedkjede. Den resulterende polymere struktur må inneholde de nødvendige ioneladninger, fleksibilitet og balanse til å lette sterk og langvarig ionebinding mellom den og de partikkelformige faste

stoffer. Den bør gi tilstrekkelig hydrofile (vannelskende) segmenter av tilstrekkelig ionisk natur til å bevirke betraktelig effektiv motstand mot strømming av vandige væsker gjennom porøse medier, men bevirke liten eller ingen motstand mot strømming av hydrocarboner derigjennom. Det polymere materiale kan også gi langvarige overflateegenskaper til de partikkelformige faste stoffer som å bevirke økning av oljestrømming ved å øke oljepermeabiliteten. Polymere strukturer bør ha følgende tilleggs-egenskaper. Den ioniske karakter av polymeren kan være av én eller flere typer, f.eks. et polymert molekyl kan ha bare kationiske egenskaper, mens en annen polymerstruktur kan inneholde ikke-ionogene, kationiske, anioniske, nøytrale, amfotere segmenter eller kombinasjoner derav. Ionisk forstyrrelse eller samvirkning innen molekylet eller mellom polymerer kan skape problemer ved forskjellige typer av ioniske segmenter.

For en foretrukken gruppe av sterkt forgrenede, vannoppløselige kationiske polymerer vil hovedkjeden inneholde de kationiske grupper eller radikaler, og grenkjedene kan inneholde ytterligere grupper, amfotere grupper, ikke-ionogene grupper og/eller være en nøytral gruppe. For i det vesentlige lineære hovedkjeder bør molekylvekten av hovedkjeden være i området 1000-5.000.000.

Polymerenheten av grenkjedene kan være én eller flere av polymerenhetene angitt for polymer-hovedkjeden. Som angitt ovenfor, kan grenkjedene inneholde de samme polymerenheter for tilfeldig polymeriserte homo- eller copolymerer. For tilfeldig polymerisert hovedkjede, grenkjede eller begge deler kan polymerkjeden velges vilkårlig slik at selv grenkjedene ville ha grener. For podopolymerisasjon eller separat binding av grenkjeden til en hovedkjede, kan grenkjeden også ha flere grener bundet over ett eller flere reaktive områder. Grenkjedene kan også omfatte forskjellige tilfeldige polymerenheter som kan være oppbygget av en type av gjentatte enheter eller én eller flere forskjellige gjentatte enheter. Grenkjeder kan også podopolymeriseres på polymer-hovedkjeden som et separat polymerisasjonstrinn. Mere enn én type eller lengde grenkjede kan podes på hovedkjeden. Grenkjeden kan også være en annen homo- eller copolymerkjede inneholdende et reaktivt område som vil binde til et tilsvarende

reaktivt område i hovedpolymerkjeden. Molekylvektområdet for disse grenkjeder kan være 100-5.000.000 eller fortrinnsvis 300-1.000.000 for vannoppløselig WOR-reduksjon eller vandige væske-geleringspolymerer.

Polymerkjeden kan inneholde hydrofile eller hydrofobe grupper, oleofile eller oleofobe grupper, heterogrupper og/eller ioniske grupper innbefattende amfotere, ikke-ionogene, kationiske, nøytraliserte eller anioniske. Enten polymer-hovedkjeden eller grenkjeden eller begge deler kan inneholde ioniske grupper. Antallet eller konsentrasjonen av hver av disse grupper, deres beliggenhet og det omgivende medium, oppløsningsmiddel eller fluidum, vil bestemme netto- eller totalegenskapene og virkningen av den forgrenede organiske polymer. De forgrenede polymerer anvendt ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved konvensjonelle metoder som beskrevet i referansene som det er henvist til ovenfor. Hovedkjeden, grenkjeden eller begge kan være regulære homopolymerer, tilfeldige copolymerer av to eller flere monomerer, blokk-copolymerer, segmenterte tilfeldige copolymerer eller kombinasjoner derav.

De forgrenede polymerer anvendt ifølge oppfinnelsen har en molekylvekt i området på 900-50.000.000. Molekylvekten er i alminnelighet ikke kritisk unntatt en minimumsverdi for hver polymerfamilie avhengig av anvendelsen og andre polymeregenskaper som graden av forgrening, ionisk natur, graden av tverrbinding, såvel som den ønskede effektivitet og stabilitet. I alminnelighet gjelder at jo høyere molekylvekten er, desto mere effektiv er polymeren for å øke viskositet og nedsette permeabilitet for væskestrømning. Polymerer med en molekylvekt nær den nedre kritiske grense for en gitt anvendelse kan være effektiv i kort tid, men er vanligvis mindre stabil overfor skadelig væskestrømning eller uheldige betingelser. En høyere grad av forgrening og/eller tverrbinding gjør i alminnelighet de lavermolekylære polymerer mere effektive for de fleste anvendelser. Foretrukne grupper av forgrenede polymerer har en gjennomsnittlig molekylvekt på 100.000-5.000.000 for de fleste anvendelser; høyere vandige viskositeter fåes med molekylvekter opptil 10.000.000-15.000.000. Polymerer med molekylvekter på 10.000-2.000.000 er effektive for flere anvendelser og er lettere å håndtere enn

høyeremolekylære polymerer. For visse anvendelser hvor høy viskositet eller effektivitet ikke er kritisk, eller for mindre permeable formasjoner, kan lavmolekylære polymerer som dem på 1.000-9.000.000 anvendes. Noen polymerer kan også anvendes og forgrenes eller tverrbindes in situ for lettere behandling og/eller større effektivitet.

Hovedkjedepolymerene kan ha en molekylvekt fra 800 til nesten 50.000.000, fortrinnsvis 1.000-5.000.000 for WOR-reduksjon, og 10.000-10.000.000 for anvendelse som en vandig viskositetsøker eller væsketapsreguleringsmiddel. Disse hovedkjedepolymerer kan anvendes for å fremstille forgrenede polymerer med en molekylvekt på 9.000-9.000.000, 100.000-20.000.000, eller opp til 50.000.000 avhengig av antallet og størrelsen av tilhørende grenkjeder og graden av eventuell tverrbinding.

Grenkjedene kan ha molekylvekter opptil 1.000.000 eller endog høyere, i alminnelighet hvis kjeden er sterkt hydrofil og selv sterkt forgrenet. En gruppe av foretrukne forgrenede polymerer, har før binding til hovedkjeden, molekylvekter på 300-50.000. For større WOR-effektivitet foretrekkes høyere molekylvekter og en høyere forgreningsgrad, selv opptil en molekylvekt på 100.000 eller endog 1.000.000.

Ved mere oppløselige, mere sterkt forgrenede eller kompakte polymerer foretrekkes polymerer med høyere molekylvekt da de i alminnelighet er mere effektive og kan behandles akseptabelt. Tverrbinding, enten ved fremstillingen eller in situ, kan ha den virkning at molekylvekten av den forgrenede polymer økes. Denne tverrbinding kan inntre ved sats- eller kontinuerlig fremstilling av den forgrenede polymer eller in situ når den forgrenede polymer påføres på en formasjon. Tverrbindingsgraden vil begrense vannoppløselighetsgraden eller vandispergerbarheten da polymeren er tilbøyelig til å bli mindre oppløselig eller dispergerbar og danner en stivere gelstruktur med øket tverrbinding. Gelstrukturen er ønskelig for noen anvendelser som plugging av formasjoner eller cementinjeksjon i hulrom eller høyt permeable soner rundt ledninger som brønner, huler, tunneler, rørledninger og lignende. Den begrensende faktor på molekylvekt av hovedkjedepolymeren, grenkjedepolymeren og/eller dannet forgrenet organisk

polymer er den maksimale væskeviskositet som kan håndteres ved fremstilling, blanding og anbringelse av komponentene og/eller den dannede polymer.

Polymerens grenkjeder kan være en hvilken som helst polymer gruppe med de ønskelige hydrofile-hydrofobe egenskaper og en reaktiv gruppe som vil binde seg med de reaktive områder på hovedkjeden. Den reaktive gruppe er fortrinnsvis på eller nær en ende av grenkjeden, men den kan være hvor som helst i kjeden eller i en vedhengende gruppe. For en foretrukken gruppe av polymerer anvendt for å redusere strømmingen av vann gjennom jordformasjoner eller for å redusere produksjonen av vann i en oljebrønn, bør den forgrenede kjede og totalpolymer være hydrofil hvor grenkjeden har ca. 2-50.000 gjentatte polymerenheter. Disse grenkjeder kan være i det vesentlige lineære eller selv være forgrenet. I noen tilfeller kan der anvendes multi- eller difunksjonelt forgrenede polymerer med reaktive endegrupper hvis én reaktiv gruppe kan avsluttes eller inaktiveres for å forhindre eller nedsette tverrbinding. Noe tverrbinding, f.eks. ca. 5%, kan tolereres og er fordelaktig for visse anvendelser. Flere foretrukne grupper av forgrenede polymerkjeder er polyalkyleniminene og polyalkylenoxydene i hvilke alkylengruppene inneholder ca. 1-3 carbonatomer. Eksempler på andre monomerenheter som kan anvendes for å danne de forgrenede polymerkjeder, er acrylamid, acrylat, vinylalkohol, vinylethere, hexoser, allylalkoholer, allylaminer, substituerte derivater derav som sulfonert acrylamid, såvel som copolymerer og kombinasjoner derav. I alminnelighet kan monomerer, polymerer og polymerenheter som kan anvendes for hovedkjeden, anvendes for grenkjeden.

Ved en type av foretrukne hydrofile forgrenede polymerer nyttige som viskositetsøkere, nedsettende for WOR eller nedsettende for strømmingen av vandige væsker i, inn i eller innen en formasjon, vil de overveiende ioniske grupper fortrinnsvis i eller nær hovedkjeden være kationiske grupper. De foretrukne gjentatte enheter i polymerforgreningen vil være  $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)-}$ ,  $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH)-}$ ,  $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=)}$  eller kombinasjoner eller substituenten derav. Disse foretrukne polymerenheter kan skrives  $\text{(R-X)}$  hvor R er som ovenfor angitt, og X er en heterogruppe som nitrogen, oxygen eller svovel med minst to bindinger. R-gruppen

vist ovenfor, er  $C_2$ -alkylradikalet ethylen. X kan også være en annen R-gruppe, mangle eller være inne i R-gruppen. Disse kjeder vil fortrinnsvis være monofunksjonelle eller mere reaktive i en ende som de som er endeavsluttet eller avsluttet i en ende av en relativt ureaktiv gruppe og på den annen ende av et forgreningsmiddel. Disse (R-X) grupper kan være acrylat, acrylamid, vinylalkohol, methylvinylether, et  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, aryl, kombinasjoner derav, eller kombinasjoner derav med heterogrupper, særlig ved et heteroatom som angitt ovenfor som  $C_1$ - $C_6$ -alkyl med heterogrupper. Eksempler på foretrukne endegrupper er alkoxy (f.eks.  $-OCH_3$ ,  $-OCH_2-CH_3$ ); aroxy (f.eks.  $-O-\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Kommersielt tilgjengelige monomerer, ekvivalenter eller polymerer inneholdende dem (enten homopolymerer eller copolymerer) som kan anvendes for de forgrenede polymerer (enten i hovedkjeden, grenkjeden eller begge deler) ved foreliggende fremgangsmåte er acrylsyre; acrylestere; methacrylsyre; methacrylatestere; maleinsyreanhydrid; itaconsyre; 2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsyre; acrylonitril; natrium-vinylsulfonat; natrium-styren-sulfonat; dimethylaminoethyl-methacrylat; allylsulfonat; vinylacetat; methacryloyloxyethyltrimethylammonium-methosulfat; alkener; vinylacetamid; vinylethere; vinylfosfonater; vinylfosfater; vinylfosfiner; diethylaminoethylacrylat; 3-methacryloyloxy-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumklorid; 4-vinylpyridin; 2-vinylpyridin; N-methyl-5-methyl-2-vinylpyridinium-methosulfat; 1,1-dimethyl-1-(2-hydroxypropyl)-amino-methacrylamid; dimethyldiallylammoniumklorid; diallylamin; triallylamin; methyldiallylamin; diallyl-ammoniumsalter;  $\beta$ -acryloyloxyethyl-dimethylsulfonium-methosulfat; ethylenoxyd; propylenoxyd; N,N-disubstituerte methacrylamider; N-substituerte methacrylamider; methacrylamid; N,N-disubstituerte acrylamider; N-substituerte acrylamider; N-vinylpyrrolidin; acrylamid; diaceton-acrylamid; ethylenimin; propylenimin; ethylenklorid omsatt med ammoniakk; 1-vinyl-2,3-dimethylimidazolium-methylsulfat; N-vinylimidazol; glycidylalkohol; epiklorhydrin; glycidyl-methacrylat; vinylcarbonat; allylglycidylether; isopren og kloropren.

Konvensjonelle metoder for polymerisering, podning eller forgrening, og behandling kan anvendes for å fremstille og påføre polymerene i lys av det som her er angitt og henvisningene. Typiske polymerer, polymerisasjonstek-

nikker og metoder for påføring er beskrevet i U.S. patenter RE 29 595, 2 223 933, 2 331 594, 2 345 713, 3 500 929, 3 822 749 og 4 058 491 som inkorporeres her ved henvisning i den nødvendige utstrekning. En foretrukken metode for fremstilling av en kationisk forgrenet polymer for anvendelse ifølge oppfinnelsen er oppløsningsmiddelmetoden under anvendelse av et vandig medium inneholdende en høy konsentrasjon av elektrolytt som et alkalimetallhalogenid, fortrinnsvis natriumklorid eller kaliumklorid. Ved denne foretrukne metode bør reaksjonsbetingelsene, tid og omrøring kontrolleres for å få den forgrenede polymer av den ønskede molekylvekt og struktur uten unødig mekanisk skjæring av polymerkjeden eller forstyrrelse av reaksjonen. For høyere omrøringsgrader bør reaksjonstiden forlenges for å få den ønskede polymerstørrelse og struktur. Molekylvekten, struktur og effektivitet av den dannede forgrenede polymer for en spesiell anvendelse er følsomme for reaksjonsbetingelser og betingelser som polymeren utsettes for, innbefattende pH, temperatur, trykk, tid, forurensninger, oppløsningsmidler eller fortynningsmidler, elektrolytt, konsentrasjon, omrøring og andre typiske variable. Typiske fremgangsmåter er beskrevet mere detaljert her som metoder. Den forannevnte litteratur beskriver også forskjellige vandige og organiske oppløsningsmiddel- og emulsjonsmetoder som kan anvendes.

Polymerene anvendt i denne oppfinnelse, kan påføres på de fleste partikkelformige faste stoffer eller formasjoner enten ved spraying, helling eller påføring av polymeren direkte på formasjonen eller partiklene. Polymeren kan anbringes i en passende væskefase eller medium inntil formasjonen som skal behandles, og væskefasen tillates, tvinges, injiseres eller pumpes inn i formasjonen slik at polymeren kommer i kontakt med eller behandler formasjonen eller den ønskede del av formasjonen for å endre vætbarheten eller overflateegenskapene av formasjonen som ønsket. Partikkelformig materiale (f.eks. sand, silicamel og asbest) kan også tilsettes til eller suspenderes i polymeren eller en væske inneholdende polymeren. For en oljebrønn kan dette ganske enkelt gjøres ved å anbringe en vandig, organisk eller blandet væskefase inneholdende polymeren inntil formasjonen som skal behandles og fortrenge eller tvinge væskefasen inneholdende poly-

meren inn i formasjonen. Bærefluidumet kan være én eller forskjellige blandinger av gass, væske eller faste stoffer som skum, emulsjoner eller oppslemninger. Behandlingen av en underjordisk formasjon gjennom en oljebrønn kan utføres under anvendelse av én eller flere væske-avstandsplugger, forspylinger eller efterspylinger som en fortynnet saltoppløsning, fortrinnsvis ammoniumhalogenid og/eller en vandig alkalimetallhalogenidoppløsning, inn i formasjonen for å forbehandle eller rense formasjonen, derpå injisere væskefasen inneholdende polymeren i en konsentrasjon på inntil 10%, fortrinnsvis 0,005 til 1,0%, i mengde beregnet på å bringe den ønskede del av formasjonen i kontakt med væskefasen og sterkt forgrenet ionisk polymer. I noen tilfelle kan en forspyling, inneholdende et forstrekingsmiddel som et overflateaktivt middel, en ikke-ionogen polymer eller en ionisk lineær polymer som vil bli adsorbent på formasjonen, anvendes for å tillate fortrenning av den forgrenede behandlingspolymer bort fra brønnborehullet eller formasjonsflaten. Denne forspyling virker ved å binde de ioniske områder i formasjonen og tillater den forgrenede polymer å passere gjennom denne sone med minimal behandling ved den forgrenede polymer. Denne sone behandlet med et forstrekingsmiddel ville normalt ha høy permeabilitet for vann. Den forgrenede polymer ville så behandle den tilstøtende formasjonssone. Dette ville etterlate en sone med høy permeabilitet for vann mellom den forgrenede polymerbehandlede sone og brønnborehullet. Dette ville ha virkningen å øke den effektive radius eller boring av den forgrenede polymerbehandlede sone rundt brønnen. Polymeren kan være i en væskefase som er vandig, organisk eller et substituert hydrocarbon som en alkohol, ester, ether, keton, aldehyd, amid eller en emulsjon eller blanding av to eller flere av disse væskefaser med vann eller en annen organisk væske. En skummet bærer kan også anvendes. Bæreren eller de andre fluidumfaser kan være sure, basiske eller nøytrale. Syrer eller sure bærevæskefluida kan også anvendes.

Eventuelt kan polymeren også bæres i vandige syre- eller saltoppløsninger. En foretrukket syrebærer kan inneholde inntil 37% syre, som en mineralsyre, organisk syre eller blandinger derav, f.eks. saltsyre, flussyre, eddiksyre, fumarsyre og lignende.

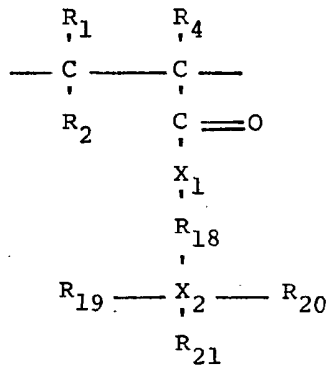
Andre foretrukne syrekonsentrasjoner er: for oppbrytnings-  
surgjøring inntil 28% eller 15-28%; for oppbrytningssurgjør-  
ing med oppstøttingsmiddel som sand, 3-5%; og for anvendelse  
ved WOR-kontrollbehandlinger 0-5%. En foretrukken vandig, sur  
bærer bør ha en pH innstilt under 7 eller 6,5 med en passende  
mineral- eller organisk syre eller ekvivalent som flussyre,  
saltsyre, salpetersyre, svøvelsyre, fosforsyre, eddiksyre, maur-  
syre, hydroxyeddiksyre, sulfaminsyre, citronsyre, fumarsyre,  
oxalsyre og natriumdihydrogenfosfat. Syredannende forbindelser,  
ekvivalenter eller forløpere kan også anvendes som ammonium-  
bifluorid, eddiksyreanhydrid og metylformiat. For høyere kon-  
sentrasjoner av visse polymerer kan høy viskositet og pumpetrykk  
være et problem. Bærevæsken kan inneholde én eller flere syrer,  
fortynningsmidler, oppløsningsmidler eller andre væskefaser som  
bæremedium eller injiseres i rekkefølge med bæreren. Når den  
forgrenede polymer blandes med en syre eller sur væske, kan  
blandingen anvendes til ett eller flere av forskjellige formål  
som oppbrytning, surgjøring, syreoppbrytning eller fjernelse av  
uønsket materiale som avsetninger, carbonater, rust og annet  
tilstoppende materiale fra brønner eller en formasjon.  
Noen forgrenede polymerer tjener også til å forstrekke  
eller retardere syrene eller med andre ord polymeren forlenger  
tiden som kreves for at en gitt syrekonsentrasjon skal reagere  
med en gitt mengde substrat. Dette ville tillate injeksjon av  
en syre inneholdende polymeren dypere inn i en formasjon før  
syren ble oppbrukt eller ville tillate en reaksjon med materiale  
dypere inn i formasjonen. Bærevæsken kan også være en  
vann-i-olje- eller olje-i-vann-emulsjon, og bærevæsken kan even-  
tuelt inneholde bestanddeler som partikkelformig materiale som  
anvendt ved oppbrytning, overflateaktive midler som er forlikelige  
med polymeren, inhibitorer og avledningsmidler. Polymerene kan  
påføres, blandet med andre polymerer eller tilsetninger, slik at  
mere enn én behandling utføres samtidig. Da visse foretrukne  
polymerbehandlinger er i det vesentlige permanente og stabile

overfor saltlake og de fleste syrer, kan disse polymerfaser fortrenges fra brønnborehullet eller fortrenges inn i den behandlede formasjon under anvendelse av ytterligere bærevæske, syrer, vanlige eller organiske faser. Dessuten kan behandlingen utføres i én eller flere behandlingsfaser med forskjellige avstandsvæsker eller andre typer av behandlingsvæsker mellom den flytende fase inneholdende polymeren.

For anvendelse i brønnvæsker som for boring, avslutning, testing, cementering eller cementseringspreparater, er én foretrukket bærer en vandig væske. Denne væske har fortrinnsvis en basisk pH eller en pH større enn 6,5 eller 7, og fortrinnsvis over 10 eller 12. pH av de fleste Portland-cementpreparater er over 12. I disse væsker kan den forgrenede polymer tjene til å behandle formasjoner som kommer i kontakt med væsken eller å behandle selve væsken (f.eks. redusere væsketap, øke viskositet av væsken og gelere væsken).

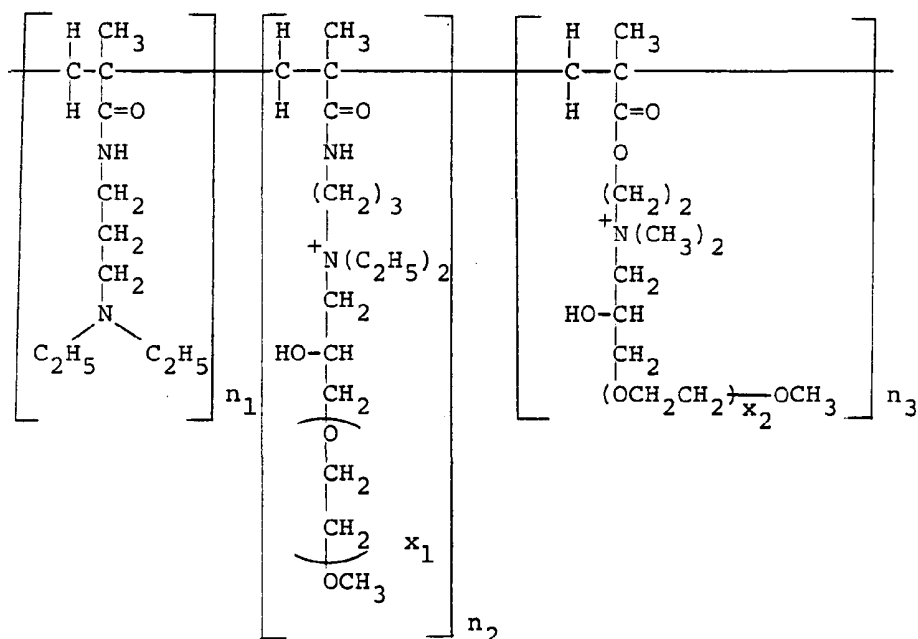
Polymerenheter som kan anvendes for de forgrenede polymerer, kan være stort sett en hvilken som helst type av polymerenhet som kan forbindes til andre polymerenheter av samme eller en forskjellig type for å danne en forgrenet vannopløselig polymer. Mere spesielt kan polymerenheter fremstilles eller avledes fra én eller flere av klassene bestående av (1) vinylmonomerer eller dienmonomerer som gir en kjede med carbon-til-carbon-binding som kan inneholde en dobbeltbinding; (2) diallyliske monomerer som kan gi en cyclisk eller heterocyclisk del i polymerkjeden; (3) imin- eller amin-type monomerer som fører til nitrogenatomer i polymerkjeden; (4) amidtype polymerer som innbefatter nylon og proteintype polymerenheter; (5) saccharid-monomerenheter, polymerer av og derivater derav som innbefatter stivelsene, guar gummier, xanthan gummi polymer, cellulose og derivater derav; (6) ether og sulfider som innbefatter oxygen og svovel i polymerkjeden; (7) carbonater som innbefatter karbonatgruppen i polymerkjeden som enten i en linær kjede eller i en vedhengende gruppe; og (8) urethaner som innbefatter urethanbindingen i polymerkjeden enten i en linær kjede eller i en vedhengende gruppe. Disse polymerenheter kan være tilstede som en fremherskende gruppe eller forenet i regulære, tilfeldige, blokk- eller andre for-

skjellige kombinasjoner. Med polymerenheter som er mindre oppløselige enn ønsket i et spesielt fluidum, kan andre polymerenheter, substituenten, visse grenkjeder eller en kombinasjon av disse, anvendes for å få den ønskede oppløselighet og hovedpolymeregenskaper som kreves for den påtenkte anvendelse. Polymerene anvendt ifølge oppfinnelsen innbefatter imidlertid dem hvori en betraktelig del (minst 0,1% og fortrinnsvis 1%) av de forgrenede polymerenheter er definert ved de ovennevnte grupper eller i det minste én av de her anførte formler. De ovenstående polymerenheter kan representeres eller illustreres ved den nedenfor angitte strukturformel:



hvori de forskjellige substituenten er som tidligere definert.

Eksempler på polymerenheter er:

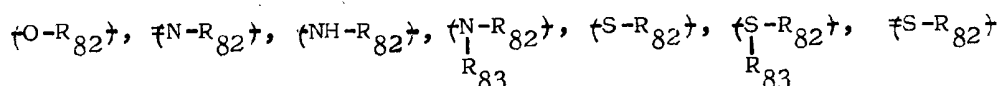


hvori  $x_1 = 20-700$ ,

$x_2 = 20-700$  og  $n_1 \cong 10-5,000$ ;  $n_2 \cong 0-20$  og

$n_3 \cong 0-20$ , men  $n_2$  og  $n_3$  kan ikke begge være null.

En foretrukken klasse av polymerenheter er de i hvilke grenkjedepolymerene inneholder polymerenheter som



og kombinasjoner derav hvor  $\text{R}_{82}$  er uavhengig i hver stilling definert som alkyl, alkenyl, alkynyl, acyl, aryl, carbonyl, carboxyl, aromatisk hydrocarbon, cyclisk hydrocarbon, heterocyclisk hydrocarbon eller kombinasjoner derav som også kan inneholde oxygen, svovel, nitrogen eller forsfor, og hvor

$\text{R}_{83}$  uavhengig i hver stilling er definert som  $\text{R}_1$ . I denne klasse er en foretrukken gruppe av polymerer de i hvilken  $\text{R}_{82}$ -gruppene overveiende er  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -alkylidengrupper som ethylen, propylen og/eller butylen. Disse grenkjeder bør fortrinnsvis ha molekylvekter opptil 50.000, som 800-30.000. Disse grenkjeder kan inneholde gjennomsnittlig 2-25.000, eller endog opptil 50.000 polymerenheter. Grenkjedene av en hvilken som helst polymer kan være i det vesentlige ensartet eller blandinger av forskjellige kjedelengder og/eller konfigurera-

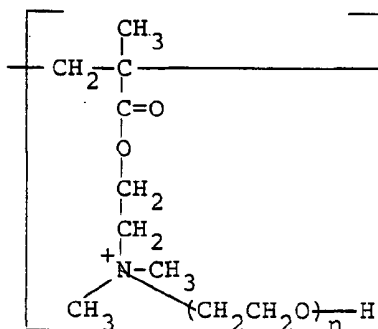
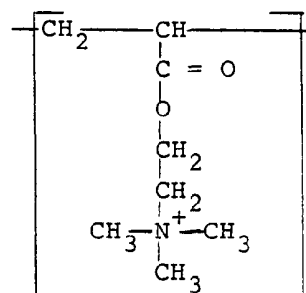
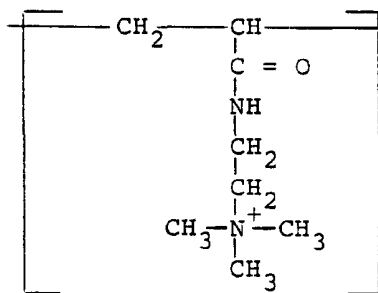
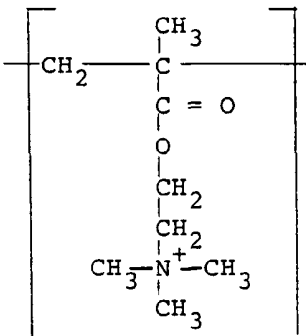
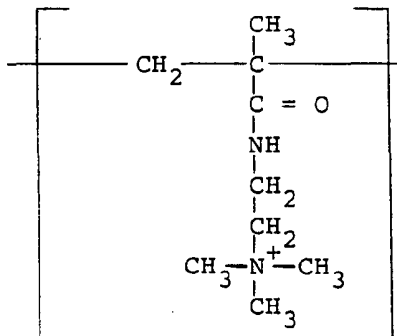
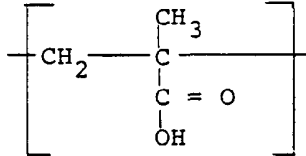
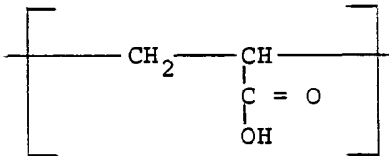
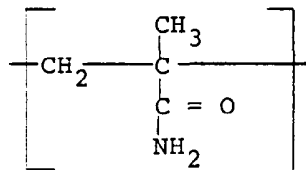
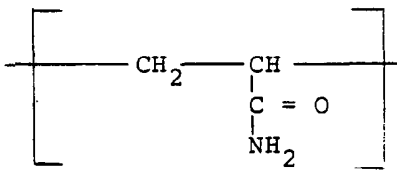
sjoner kan anvendes. Visse polyethyleniminpolymerer som beskrevet her, kan anvendes for leirestabilisering eller WOR-  
endring. For andre anvendelser bør disse polymerer, særlig i de lavere molekylvekter og områder, ha ytterligere forgrening eller tverrbinding. Visse andre foretrukne polymerer av disse klasser er nyttige i cements, vandige væsker med en pH på under 10 og særlig i sure medier med en pH under 6,5 eller endog 3,0.

Disse grenkjeder kan være bundet til forskjellige typer av hovedkjedepolymerer. Hovedkjeden og grenkjeden kan begge inneholde i det vesentlige samme type polymerenheter eller kombinasjon av polymerenheter. Den forgrenede polymer kan ha vesentlig forskjellig hovedpolymerkjede- og grenkjedepolymerenheter som hver har vesentlig forskjellige egenskaper som den hydrofile-hydrofobe natur, ioniske karakter eller oppløselighet i forskjellige fluider. Eksempelvis kan hovedkjeden være sterkt ionisk (f.eks. enten anionisk, kationisk, amfoter eller en blanding derav), mens grenkjeden er i det vesentlige ikke-ionogen, og allikevel være sterkt hydrofil eller solvatiserbar i nærvær av vandig væske. De ioniske grupper kan være i de lineære hovedkjeder, i vedhengende grupper på hovedkjeden eller begge deler. En annen foretrukken polymer kan ha hovedkjeden mere hydrofil, og de ioniske grupper kan være i grenkjedene. Nok en annen foretrukken polymer kan ha deler av hovedkjeden og/eller grenkjedene med ovenstående beskrivelser. De samlede egenskaper hos den forgrenede polymer kan gjøre den meget vannoppløselig eller bare svakt vannoppløselig. Den kan også være oppløselig i andre fluida som organiske fluida eller substituerte organiske fluida innbefattende polare oppløsningsmidler som alkoholer ( $C_1-C_{18}$ ), organiske syrer, sulfonerte hydrocarboner, oxygenerte hydrocarboner eller polyol-hydrocarboner.

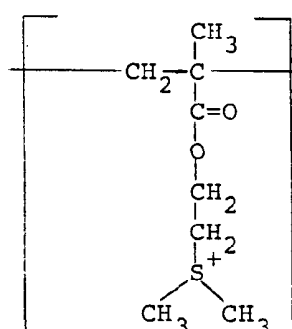
En annen foretrukken klasse av polymerer fra den ovennevnte klasse, er de polymerer som inneholder mere enn én type polymerenhet. Disse polymerer kan være dem som er definert med en enkelt formel av den ovenstående klasse eller ved å kombinere to eller flere formler fra denne klasse. Denne

klasse polymerer innbefatter dem med minst én type polymerenhet avledet av alkylacrylat, arylacrylat, alkyl-acrylamid, aryl-acrylamid, alkyl-aziriden, aryl-aziriden, alkoxyd, alkylepoxyd, reaksjonsproduktet av ammoniakk eller alkylamin omsatt med et alkyldihalogenid, et alkyldiepoxyd eller en kombinasjon derav, eller kombinasjoner av disse polymerenheter. I disse enheter kan hydrocarbonradikalene inneholde 1-10 carbonatomer. I visse enheter som acrylatet og acrylamidet, mangler hydrocarbonradikalet når det har null carbonatomer. I andre enheter kan der være mere enn én hydrocarbonsubstituent, og substituenten kan være i en av flere stillinger i hver enhet. En spesielt foretrukket og forbausende stabil og effektiv polymer for gelering av vandig væske, særlig sur, vandig væske, såvel som for å redusere WOR, er polymerer og copolymerer inneholdende betraktelige mengder av methacrylatenheter i hovedkjeden. Disse polymerer med alkylidenoxydgrener er særlig permanente og stabile ved høyere temperaturer, endog i høytrykksdamp. Disse polymerer er også effektive for å regulere væsketap fra vandige væsker som cementser, behandlingsvæsker, oppbrytningsvæsker og surgjøringvæsker, for å stabilisere leirer i nærvær av vandige væsker; og for å nedsette friksjonstap ved pumping av forskjellige væsker. "Stabilitet" er her anvendt for anvendelse av polymerene for å øke viskositeten av vandige væsker, særlig for gelerende syrer for oppbrytning og/eller surgjøring, og betyr at den polymere væskeblanding bør opprettholde en vesentlig del av sin viskositet i 2 timer ved ca. 60°C i 5%-ig saltsyre uten særlig tap i viskositet eller dannelse av bunnfall.

Ytterligere eksempler på polymerenheter innen den ovenstående klasse er:



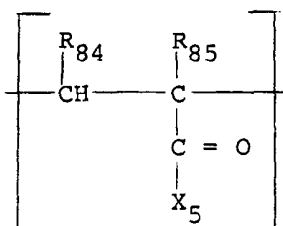
og



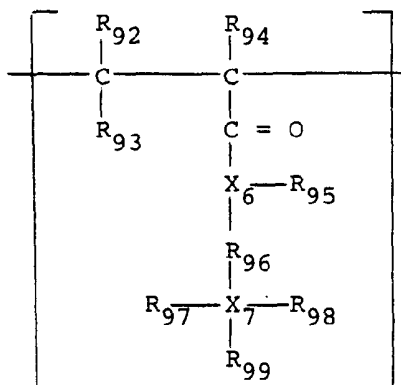
155509

42

Noen av disse formler kan skrives i mer generell form som:



eller

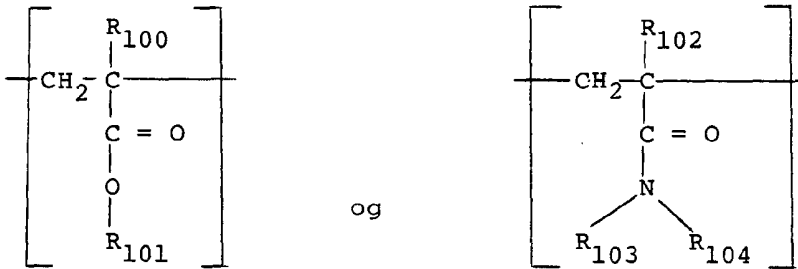


hvor  $R_{84}$ ,  $R_{85}$ ,  $R_{86}$ ,  $R_{87}$ ,  $R_{88}$ ,  $R_{90}$ ,  $R_{91}$ ,  $R_{92}$ ,  $R_{93}$ ,  $R_{94}$  uavhengig av hverandre har betydningen angitt ovenfor for  $R_1$ ;

hvor  $R_{89}$ ,  $R_{95}$ ,  $R_{96}$ ,  $R_{97}$ ,  $R_{98}$  og  $R_{99}$  uavhengig av hverandre har betydninger angitt ovenfor for  $R_2$ ; og

hvor  $X_5$ ,  $X_6$  og  $X_7$  er uavhengig av hverandre som angitt for  $X_1$  og  $X_2$ .

Flere foretrukne polymerenheter innbefatter alkylacrylatene og acrylamidene og substituerte alkylacrylater og -amider og kan defineres ved de mere generelle formler:



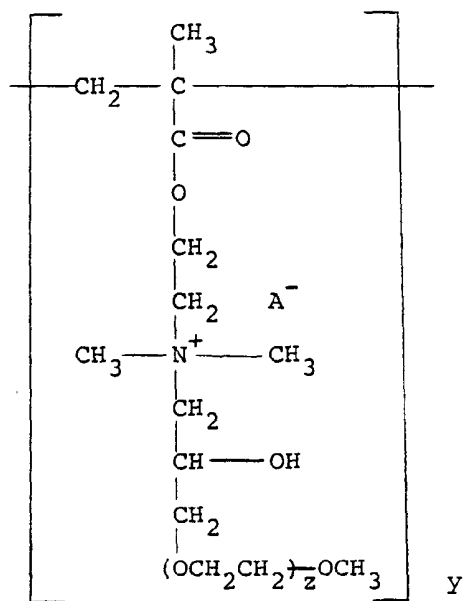
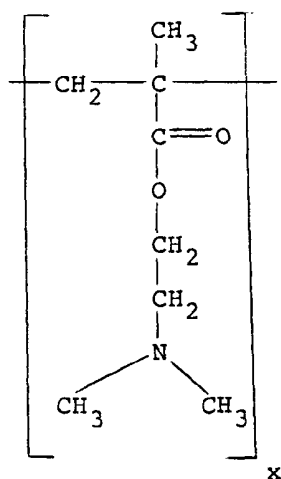
hvor  $\text{R}_{100}$  og  $\text{R}_{102}$  kan være hydrogen, alkyl, aryl, heterogrupper eller kombinasjoner derav, idet hvert hydrocarbonradikal inneholder 1 - 6 carbonatomer;

$\text{R}_{101}$ ,  $\text{R}_{103}$  og  $\text{R}_{104}$  kan være hydrogen, iso- eller normalt alkyl, aryl, heterogrupper eller kombinasjoner derav, idet hvert hydrocarbonradikal er valgt uavhengig og inneholder 1 - 6 carbonatomer.

Foretrukne grenkjeder eller R-grupper for disse polymerenheter innbefatter  $(\text{R}_{105}\text{N})_n$  eller  $(\text{R}_{106}\text{O})_n$

hvor  $\text{R}_{105}$  og  $\text{R}_{106}$  er en alkylenenhet med 1-10 carbonatomer pr. hydrocarbonradikal, og n er et helt tall inntil 50.000, og fortrinnsvis inntil 2.000.

En spesielt foretrukken klasse av polymerer for å endre vandige væskers egenskaper, som å redusere WOR, gelere vandige væsker, væsketapsregulering og økning av oljeproduksjon, er de som inneholder alkylacrylat-hovedkjedeenheter og ethylenoxydgrenener som dem som er definert ved formlene:



hvor x er 10 til 60.000, fortrinnsvis 10 til 15.000;  
y er 1 til 90.000, fortrinnsvis 1 til 5.000; og z er 2  
til 25.000, fortrinnsvis 2 til 10.000; og A<sup>-</sup> er et anion for-  
bundet med det kvartære nitrogen.

Disse foretrukne polymerenheter kan også ha andre substi-  
tuentter, særlig på carbon- og nitrogenatomene. Polyethylenoxyd-  
kjeden,  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z$ , kan også være endeavsluttet eller avsluttet  
med hydrogen, hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-oxyalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-oxyaryl, oxy-(2-  
hydroxy-3-klorpropan) eller oxy-(2,3-oxopropan) såvel som den  
viste methoxygruppe.

#### Metode A

##### Fremstilling av en forgrenet polymer inneholdende polyacrylamidgrener

1. Til en tre-halset 250 ml kolbe forsynt med kjøler, røreanordning, gassinnløpsrør og termometer, tilsettes 50 ml destillert vann, og 30 g av en kommersielt tilgjengelig polymer fremstilt fra epiklorhydrin og dimethylamin.

2. Kolben spyles med nitrogen gass mens 0,4 g isopropylalkohol og 20 g acrylamidmonomer (som en 40%-ig vandig oppløsning) tilsettes. Reaksjonsinnholdet oppvarmes til 64°C.

3. Der innføres 0,27 g av en azobisisobutyronitril-radikalpolymerisasjonsinitiator, og temperaturen holdes ved 85°C i 3 timer. Produktet består av en blekgul til ravfarvet væske med 2.000 til 8.000 cP viskositet på en nr. 3 Brookfield spindel ved 12 r/min ved 25°C.

#### Metode B

##### Fremstilling av en hovedkjedepolymer og påfølgende podning av grener på polymeren

1. Til en tre-halset 500 ml kolbe forsynt med kjøler, røreanordning, gassinnløpsrør og termometer, oppvarmningsmantel og tilsetningstrakt tilsettes 160 g dimethyldiallylaminmonomer (som en 40%-ig vandig oppløsning) og 40 g diallylaminmonomer. Reaksjonsblandingens pH innstilles på ca. 4,0.

2. Kolben spyles med nitrogen, mens innholdet oppvarmes til 70°C.

3. 10 g ammoniumpersulfatkatalysator oppløses i 100 g vann og anbringes i tilsetningstrakten. Katalysatoren tilsettes i 5 like store porsjoner hvert 30. minutt, mens temperaturen holdes ved 70°C. Reaksjonsblandingen holdes så ved 80°C i ytterligere 2 timer. Reaksjonsblandingen avkjøles, og nitrogenspylingen avbrytes. Reaksjonsproduktet er en viskøs, gul væske.

4. En mengde av produktet fra trinn 3 ovenfor taes ut som representerer 1,76 g aktivt copoly-(dimethyldiallyl-diallyl)-ammoniumklorid. Til dette tilsettes 2,6 g aktivt MPEO-epiklorhydrinadduktprodukt fremstilt som beskrevet i metode C. Denne blanding fortynnes med vann til en konsentrasjon på ca. 4% aktiv polymer.

5. pH innstilles på ca. 9,5 med 50%-ig natriumhydroxydoppløsning. Salt kan tilsettes for å redusere viskositeten.

6. Polymerblandingen anbringes i en forseglet beholder og anbringes i et vannbad ved 60°C i 2 timer for å tillate reaksjonen å forløpe. Omrøring kan anvendes for å holde den pumpbar, men omrøring kan påvirke tiden for å frembringe et gitt viskositetsprodukt.

7. Den forgrenede eller podede copolymer fortynnes til en konsentrasjon på ca. 2% med vann eller saltoppløsninger, og væsken skjæres med en blander (f.eks. en høyhastighets Hamilton Beach Blender) til en konstant viskositet.

8. Viskositeten avleses om ønskes, og det erholdte produkt anvendes for å prøve effektiviteten som et WOR-kjemikalium eller som et syregeleringsmiddel som beskrevet i metode E t.o.m. O.

#### Metode C

##### Fremstilling av et forgreningsmiddel eller en polymer grenkjede

1. En methoxypolyethylenglycol eller -oxyd (nedenfor betegnet som MPEG eller MPEO), som "Carbowax" MPEG 5000, 0,04 mol eller 200 g, tilsettes til en tre-halset 500 ml kolbe forsynt med kjøler, røreanordning, gassimløpsrør og termometer.

2. Kolben spyles med nitrogen, mens glycolen smeltes under anvendelse av et vannbad ved 65-75°C.

3. Vannbadet fjernes, og 0,12 mol (11,0 g) epiklorhydrin tilsettes og blandes under omrøring i 15 minutter.

4. Bortrifluorid-etherat tilsettes, og temperaturen holdes mellom 65 og 75°C under avkjøling og oppvarmning etter behov.

5. MPEO-epiklorhydrin-reaksjonsproduktet (dvs. MPEG- eller MPEO-addukt) omrøres i 1 time.

6. Overskudd av epiklorhydrin fjernes med en roterende fordamper, og forgreningsadduktet eller forgreningsmidlet fortynnes med en like stor mengde vann.

#### Metode D

Fremstilling av en forgrenet copolymer fra en kommersielt tilgjengelig copoly-(methylvinylether/maleinsyreanhydrid)-hovedkjede

1. Til en 250 ml tre-halset kolbe forsynt med kjøler, røreanordning, oppvarmingsmantel og temperaturmåler, tilsettes 90 ml vann, 7,3 g av en høymolekylær blandet-øxyd-polyglycol, og 1,4 g nonylfenol-overflateaktivt middel. Reaksjonsinnholdet oppvarmes til 50°C.

2. Til det omrørte, oppvarmede reaksjonskolbeinnhold tilsettes 1,3 g kommersielt tilgjengelig methylvinylether/maleinsyreanhydrid-polymer, og reaksjonsblandingen oppvarmes i 4 timer. Resultatet er en gråhvit væske med 5.800 cP viskositet ved 25°C målt med en nr. 3 Brookfield spindel ved 12 r/min.

#### Metode E

Fremstilling av en forgrenet copolymer fra et kommersielt tilgjengelig polydimethylaminoethylmethacrylat (dvs. PDMAEM)

1. Tilsett mengden angitt i tabell 12 av den kationiske hovedkjedepolymer til en beholder, tilsett den angitte mengde vann og omrør inntil polymeren er oppløst. Tilsett den angitte mengde grenkjede-adduktpolymer og rør i 3 minutter.

2. Innstill pH på ca. 9,5 med 50%-ig natriumhydroxydoppløsning. Salt kan tilsettes for å nedsette viskositeten.

3. Anbring den forseglede beholder i et vannbad ved 60°C i 2 timer for å tillate reaksjonen å forløpe. Omrøring kan anvendes for å holde den pumpbar, men omrøring kan påvirke tiden for å danne en gitt molekylvekt eller viskositet.

155509

48

4. Fortynn den forgrenede eller podede copolymervæske med 75 ml vann og skjær væsken med en blander (f.eks. høyhastighets-"Hamilton-Beach"-blander) til en konstant viskositet.

5. Avles viskositeten under anvendelse av en modell 35 Fann Viscometer ved 300 r/min, standard vekt og hylse i cP.

6. For undersøkelse av polymerens effektivitet ved gelering av vandig syre, tilsett den nødvendige mengde konsentrert syre (se tabell 12, 13, 14, 15 og 16) til den konsentrerte vandige polymerblanding. Fortynn så om nødvendig til den ønskede syre- og polymerkonsentrasjon under omrøring. Mål blandingens viskositet på Fann Viscometer som før (f.eks. 1,5% aktiv polymerfaststoffkonsentrasjon i 5%-ig saltsyrevæske).

#### Metode F

##### Fremstilling av en modifisert-forgrenet polymer (PEI)

1. Tilsett den ønskede mengde av en kommersielt tilgjengelig forgrenet polyethylenimin-polymer (molekylvekt ca. 40.000 til 100.000) til vann for å fremstille en 6% aktiv polymerkonsentrasjon av PEI.

2. Tilsett et forlengelses- eller forgreningsmiddel som beskrevet i tabell 19 (6% konsentrasjon) og omrør under oppvarming (pH over 9-10) ved 60°C inntil gelering inntreffer.

3. Fortynn den viskøse gel med saltsyre til den ønskede syrekonsentrasjon.

4. Mål den tilsynelatende viskositet på et modell 35A Fann Viscometer, nr. 1-fjær, standard vekt og hylse.

#### Metode G

##### Bedømmelse av effektiviteten av forgrenet polymer for nedsettelse av vandig væskestrømning

1. Anbring en liten mengde glassull i bunnen på en 100 ml byrette.

2. Hell 50 ml avionisert vann inn i den lukkede byrette.

3. Anbring 5,0 g 8-12 mesh sand i bunnen av byretten fulgt av 25,0 g 20-40 mesh sand. Anbring 5,0 g 8-12 mesh sand på toppen av den 20-40 mesh sand.

4. Dunk byretten forsiktig for å få en 20-40 mesh sandpakning av lengde 8-9 cm.

5. Tapp av overskudd av avionisert vann til toppen av den 8-12 mesh pakning og noter nivået av menisken i byretten og bruk det som null-nivå.

6. Anbring 25 ml avionisert vann i byretten (anvend sprøyte eller pipette) og noter tiden som er nødvendig for det å passere igjennom pakningen og nå null-nivået. Dette er opprinnelig tid.

7. Fremstill en (1.000 ppm polymer faststoff) forgrenet polymeroppløsning i avionisert vann og innstill på en pH under ca. 5,0 med en syre som saltsyre.

8. Innfør 100 ml av den forgrenede polymer-behandlingsoppløsning og la den flyte gjennom byretten til null-nivået.

9. Etterfølg behandlingen med 75 ml avionisert vann.

10. Gjenta trinn 6, dette er sluttiden.

11. Divider den opprinnelige tid med sluttiden og multipliser med 100 for å få % av opprinnelig strømningshastighet.

#### Metode H

##### Fremstilling av en forgrenet polymer in situ

En mengde hovedkjedepolymer som polyethylenimin [MV 40.000-100.000] i en vandig væske forenes med en like stor aktiv vekt av MPEO-epiklorhydrin-addukt (MV ca. 5.000) fremstilt som beskrevet i metode C og fortynnet med vann til en ca. 5.000 ppm total polymerkonsentrasjon. pH innstilles på over ca. 7 til 8. Denne oppløsning injiseres så enten inn i forsøkskjernen eller formasjonen som skal behandles.

Hvis en forsøkskjerne behandles, bør metode I anvendes. Hvis en formasjon behandles, bør metode N anvendes, unntatt at etter behandlingstrinnet er fullført, må systemet få lov til å forbli statisk i et tidsrom avhengig av temperaturen, f.eks. 24 timer ved 71°C. Etter denne herdetid føres forsøksmediet igjen til produksjon, og forandringer i strømningshastigheter noteres.

155509

50

### Metode I

Metode for å bedømme effektiviteten av forgrenet polymer til å redusere vandig væskestrømning gjennom en leireholdig sandpakke

En tørr blanding av sand ble fremstilt ved å blande 88 deler av ca. 70-170 mesh sand med 10 deler fint silicamel (mindre partikkelstørrelse enn ca. 200 mesh) og to deler Smektit-leire. Denne blanding (100 g) ble pakket i et "Teflon" polymerfóret forsøkskammer (2,38 cm indre diameter) eller et Hassler hylseforsøkskammer (2,38 cm indre diameter). Ca. 25 ml 6,7% saltlake ble ført gjennom sandpakken, og forsøkskammeret ble enten avstengt over natten eller i 2 timer ved 80°C for å sikre fullstendig hydratisering av leirer. En saltoppløsning (6,7% natriumklorid) ble ført gjennom sandpakken inntil likevektstilstand var oppnådd, dvs. ingen forandring i differensialtrykk ( $\Delta P_i$ ) og strømningshastighet ( $Q_i$ ). En oppløsning av kjemikaliet som skal undersøkes, ble så injisert gjennom sandpakken i den motsatte retning. Derpå ble produksjon fortsatt inntil likevektstilstander igjen forelå og strømningshastigheten ( $Q_f$ ) og differensialtrykk ( $\Delta P_f$ ) ble notert. Den prosentvise bibeholdelse ( $\%K_i$ ) av den opprinnelige permeabilitet ble så beholdt ved følgende formel:

$$\%K_i = \frac{(Q_f)(\Delta P_i)}{(Q_i)(\Delta P_f)} \times 100 \text{ eller } \frac{K_f \times 100}{K_i}$$

hvor:  $Q_i$  = begynnelsesstrømningshastighet;  $Q_f$  = sluttstrømningshastighet;  $\Delta P_i$  = begynnelsestrykkfall over kammeret, og  $\Delta P_f$  = sluttrykkfallet eller differensialtrykket.

% reduksjon = 100 -  $\%K_i$ .

### Metode J

Bestemmelse av relativ oljepermeabilitet i en sandpakke

Efter bestemmelse av den prosentvise retensjon av begynnelsessaltlakepermeabiliteten ( $\%K_i$ ) ved metode I, ble kerosen (2,7 cP) ført gjennom sandpakken. Strømningshastigheten og differensialtrykket ble notert. Prosenten av oljepermeabiliteten sammenlignet med begynnelsessaltlakepermeabiliteten ble beregnet ved:

$$\%K_{oiB} = \frac{(Q_{of})(\Delta P_{Bi})(2,7)}{(Q_{Bi})(\Delta P_{of})} \times 100$$

Metode K

Bestemmelse av forgrenet polymer-effektivitet for reduksjon av vandig væskestrømning gjennom en kjerne

En Berea sandstenskjerne eller kalkstenskjerne (2,38 cm utvendig diameter x 10 cm) ble montert i et Hassler hylseforsøks-kammer (2,38 cm innvendig diameter). Ca. 25 ml 6,7%-ig saltlake ble ført gjennom kjernen, og forsøkskammeret ble enten inne-lukket over natten eller i 2 timer ved 80°C for å sikre full-stendig hydratisering av leirer. En 6,7%-ig saltlake ble ført gjennom kjernen inntil likevektstilstander var oppnådd, dvs. ingen forandringer i trykk og strømningshastighet. En oppløs-ning av kjemikaliet som skulle prøves, ble så injisert gjennom kjernen i motsatt retning. Derpå ble produksjonen fortsatt inn-til likevektsbetingelser igjen forelå og strømningshastigheten og differensialtrykket ble notert. Prosenten av den opprinnelige permeabilitet ble så beholdt ved følgende uttrykk:

$$\%K_i = \frac{(Q_f)(\Delta P_i)}{(Q_i)(\Delta P_f)} \times 100$$

hvor:  $Q_i$  = begynnelsesstrømningshastighet, og  $Q_f$  = sluttstrøm-ningshastighet.

Metode L

Bestemmelse av relativ oljepermeabilitet i en kjerne

Efter bestemmelsen av den prosentvise retensjon av opprinne-lig saltlakepermeabilitet ( $\%K_i$ ) ved metode K, ble kerosen (2,7 cP) ført gjennom kjernen. Strømningshastigheten og differensial-trykket ble notert. Den prosentvise begynnelsessaltlake-permeabilitet overfor olje ble beregnet ved:

$$\%K_{oiB} = \frac{(Q_{of})(\Delta P_{Bi})(2,7)}{(Q_{Bi})(\Delta P_{of})} \times 100$$

Metode M

En typisk WOR-metode

En typisk WOR-metode er beregnet på 500 l polymerblanding pr. m perforeringer. Dette gjøres ved å fortynne en konsentrert forgrenet ionisk polymerkonsentratopløsning 10:1-70:1 med vann (f.eks. formasjonsvann, saltlake eller 2%-ig kaliumklorid-

oppløsning), og derpå tilsette ca. 20<sup>o</sup> Baume saltsyre for å innstille pH på ca. 3-6. Etter at rørledningen er trykkprøvet og injeksjonshastigheten fastlagt, pumpes den forgrenede polymeroppløsning inn med ca. 2 fat pr. minutt, fulgt av vann. Denne metode gjentaes i rekkefølge inntil all den forgrenede polymeroppløsning er injisert i brønnen. Etter det siste trinn er pumpet, pumpes vann som en overspyling.

#### Metode N

Ved en anbefalt metode anvendes ca. 45 kg forgrenet ionisk polymer i en konsentratoppløsning (faststoffer) pr. løpende meter fortynnet ca. 15:1-50:1. Behandlingsvolumet avhenger av porøsiteten og den radiale inntrengning som ønskes i formasjonen. Tabell 22 gir anbefalte volumer.

Hvis det totale vannproduserende intervall ikke er kjent, anbefales det at ca. 3-9 m penetrering over hele det produserende intervall anvendes for å bestemme behandlingsvolum. Hvis det totale vannproduserende intervall er kjent eller en god beregning er tilgjengelig, anbefales ca. en 9-15 m penetrering i dette intervall. Det kan antas, for denne beregning, at all behandlingsvæske vil gå inn i den vannproduserende sone. For større radikal penetrering kan anvendes en mere fortynnet oppløsning.

Blandevannet kan være en hvilken som helst forlikelig saltlake. Tilsetninger (f.eks. korrosjonsinhibitorer, baktericider, overflateaktive midler, etc.) må kontrolleres på forlikelighet.

Polymeren bør tilsettes under blanding til bærevæsken. Førings gjennom en pumpe, turbin eller båndblander 2 til 4 ganger skulle gi tilstrekkelig blanding. pH bør innstilles på 3-5 med saltsyre eller annen syre.

En begynnelsesinjeksjonshastighet og injeksjonstrykk bør bestemmes under anvendelse av vann eller annen tilgjengelig vandig væske. Hastigheten bør være så høy som praktisk mulig under opprettholdelse av et trykk som er under oppbrytningstrykket. Det kan være nødvendig å nedsette injeksjonshastigheten for å holde det under det maksimalt tillatte trykk. Den forgrenede ioniske polymer-behandlingsoppløsning ble overfortrengt under anvendelse av en vandig væske, gass eller et hydrocarbon som vann, nitrogen eller råolje. Brønnen kan straks igjen settes i produksjon.

Behandlingsrekkefølge

1. Velg en kandidatbrønn med en tilgjengelig produksjonshistorie.
2. Bedøm foreslåtte bærevæsker som vann, råolje, etc., og brønnproduksjonsinformasjon.
3. Bland den forgrenede polymeroppløsning.
4. Bestemt injeksjonshastigheten og trykket under anvendelse av tilgjengelig væske.
5. Pump forgrenet polymer-behandlingsoppløsning gjennom rørledning, det ringformige rom eller begge deler under opprettholdelse av et trykk under oppbrytningstrykket for formasjonen.
6. Overfortreng forgrenet ionisk polymeroppløsning inn i formasjonen under anvendelse av et tilgjengelig fluidum som en vandig væske, gass, hydrocarbon eller blanding derav.
7. Sett brønnen i produksjon.

Metode 0

Eksempel eller fremgangsmåte ved en metode for å redusere WOR (vann-gass-forhold)

En tørr sandpakke (65 cm lang x 0,72 cm diameter) ble fremstilt av en blanding av 80 deler 70-270 mesh sand, 15 deler silicamel og 5 deler smektit. Strømningshastigheten av likevekts-gassen (methan) gjennom den tørre pakke var  $3900 \text{ cm}^3/\text{min}$  ved  $35 \text{ kg/cm}^2$  differensialtrykk. Etter metning av sandpakken med 6,7%-ig natriumkloridoppløsning fikk man en maksimal strømningshastighet på  $1020 \text{ cm}^3/\text{min}$  methan ved  $35 \text{ kg/cm}^2$  differensialtrykk. Denne sandpakke ble så behandlet med 100 ml av en 1.000 ppm oppløsning av en vannoppløselig, ionisk, forgrenet polymer (PDMAEM) [800.000 til 1.000.000 MV podet med polyethylenoxyd (5.000 MV) grener 1:1 hovedkjede-gren-vektforhold]. Strømmen av vann ble redusert mere enn 90% mens strømmen av gass var 170% av det opprinnelige. Ca. 1.000 l methan var nødvendig for å gjenopprette likevektsstrømningsbetingelser.

TABELL 1

Endring av strømnings- og viskositetsegenskaper ved polyethylen- iminpolymere med forurenings- og molekylvektvariasjon										
Polymeridentitet	Molekylvekt- område	Viskositet, cP	Aktiv kons. Brookfield ved 25°C av 5%-ig vandig oppløsn., %	opppløsn., %	i behandl.- temp. strømn- ing, °C	For- lenget av vann- søks- temp. strømn- ing, %	For- lenget av vann- søks- temp. strømn- ing, %	Reduksjon permeabil- itet, %	%K <sub>0iB</sub> <sup>9</sup>	ND <sup>2</sup>
PEI 12 (Dow Chemical Co.)	1.200	3,1	1,0	27	Ja	0,0	16,0			
PEI 600 (Dow Chemical Co.)	40.000-60.000	28	0,5	27	Ja	75,4	84,8			
PEI 600 (Dow Chemical Co.)	40.000-60.000	28	0,1	27	Ja	73,5	100,5			
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	50.000-100.000	1200	0,05	27	Ja	91,6	90,0			
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	50.000-100.000	1200	1,33	27	Ja	87,7	93,0			
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	50.000-100.000	1200	1,0	27	Ja	85,6	75,7			
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	50.000-100.000	1200	1,0	60	Ja	80,5	99,2			
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	50.000-100.000	1200	0,1	27	Ja	83,6	90,0			
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	50.000-100.000	1200	0,1	27	Ja	81,2 <sup>3</sup>	93,2 <sup>3</sup>			
PEI 1000	50.000-100.000	1200	0,1	82	Ja	98 <sup>4</sup>	140 <sup>4</sup>			
Polymrin P (BASF)	50.000-55.000	7	0,5	60	Nei	66 <sup>4</sup> , 7	ND <sup>2</sup>			

EPOMIN P-1000 (Japan Catalytic Chemical Co.)	60.000-80.000	9	0,1	27	Nei	0 <sup>4</sup> , 7	ND <sup>2</sup>
EPOMIN P-1000 (Japan Catalytic Chemical Co.) Polymer podet med methoxypoly- ethylegoksyd- grener <sup>8</sup>	108.000 <sup>5</sup>		0,05	27	Nei	42 <sup>4</sup> , 7	ND <sup>2</sup>

- 1 - Alle strømningsforsøk angikk leirholdige sandpakker (88:10:2 vektdeleler [pbw] av hhv. Oklahoma nr. 1 sand, fint silicamel [ $\approx$  -200 mesh] og bentonit) hvor annet ikke er angitt.
- 2.- ND - Ikke bestemt.
- 3 - Forsøkssand besto av en blanding av 2:10:88 pbw av hhv. bentonit, 70-170 U.S. mesh CaCO<sub>3</sub>-partikler, fint silicamel og Oklahoma nr. 1 sand (U.S. mesh 70-170).
- 4 - Strømningsforsøk utført under anvendelse av en Berea-kjerne.
- 5 - Viskositet av en 2,0% vandig oppløsning.
- 6 - Alle forsøk involverte strømningsfluida til en stabilisert hastighet; men forlenget strømming fortsatte forbi dette punkt opptil 10.000 porevolum på samme prøver.
- 7 - Kjerne forskjellig fra dem anvendt for å prøve PEI 1000. Forskjell i kjerne kan bevirke noe variasjon eller forskjell i prøveresultater.
- 8 - Polymer podet under anvendelse av metoder som C og E med 1:1 vektforhold av hovedkjedepolymer til grenpolymer.
- 9 = %K<sub>oiB</sub> som bestemt i metode J eller L.

Data viser at høymolekylære forgrenede PEI-polymerer er effektive til å endre permeabiliteten for vandige fluida hvor lavmolekylær PEI ikke er effektiv og/eller lengevarende.

TABELL 2

Sammenligning av strømningssegenskapsforandringer i sandi under anvendelse av lineære polyacrylamid- og forgrenede polyethylenimin-polymerer

Polymeridentitet	Forsøks- temp., °C	Aktiv polymerkon- sentrasjon i be- handlingsoppløsn.	Reduksjon av vann- permeabilitet, %	%K <sub>o</sub> iB <sup>5</sup>
Polyacrylamid <sup>4</sup> (Calgon WC-500)	24	0,05	23 <sup>2</sup>	ND <sup>3</sup>
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	24	0,05	94,4	104
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	60	0,5	98,1	123
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	82	0,5	70,2	ND <sup>3</sup>

56

1 - Forsøkssand besto av 85:15 vektdeleler (pbw) av hhv. Oklahoma nr. 1 sand og fint silicamel.

2 - Lineær polyacrylamid ga betraktelig nedsettelse i vannpermeabilitet, men dens effektivitet avtok hurtig (se tabell 13).

3 - ND - ikke bestemt.

4 - 20% anionisk polyacrylamid.

5 - Bestemt ved metode J.

Data viser at en forgrenet PEI-polymer er effektiv til å redusere permeabilitet for en vandig væske og øke permeabilitet i forhold til olje sammenlignet med en polyacrylamidpolymer.

TABELL 3

Reduksjon av vannpermeabiliteter etter behandling med PEI-1000 på sandpakker<sup>1</sup> med forskjellig permeabilitet

Oklahoma nr. 1 sand og fint silicamel vektdele	Permeabilitet av sand (darcy)	Permeabilitet etter behand- ling (darcy)	Reduksjon av vannperme- abilitet, %
1:0	11,9	8,80	26,0
9,75:0,25	9,60	6,60	31,0
9,25:0,75	1,04	0,035	96,5
9:1	0,246	0,030	87,5
8:2	0,197	0,003	98,5
7:3	0,090	0,004	95,5

1 - Disse forsøk ble utført i "Teflon"-polymer-hylse-konsolideringsapparat ved værelsetemperatur. Både begynnelses- og sluttpermeabiliteter ble erholdt fra stabiliserte strømningshastigheter. Behandlinger var 75 ml 0,5%-ig PEI-1000 med pH innstilt på 4.

De ovenstående data viser den relative effektivitet av en spesiell polymer anvendt i løse sandpakker av forskjellige permeabiliteter. Bruksegenskapene av andre forgrenede polymerstrukturer dekket av disse angivelser vil variere med polymer- og formasjonsegenskaper. Polymere molekyler kan variere i molekylvekt, polymerforgreningsgrad, lengde av polymergrener, etc., for å oppnå forskjellige effekter og størrelser på effektivitet avhengig av den matriks som skal behandles.

TABELL 4

Virkingen av en forgrenet polymer ved endring av vannpermeabiliteten av en leireholdig sandpakke utsatt for dampstrømning

<u>Metode-</u> <u>trinn</u>	<u>Trinnbeskrivelse</u>	<u>Pakke 1</u>	<u>Pakke 2</u>	<u>Pakke 3</u>
1	% av opprinnelig vannpermeabilitet ved 21°C	100	100	100
2	Behandlingsvolum av en forgrenet polymer (1000 ppm) ved 21°C (ml)	600	800	500
3	% begynnelsesvannpermeabilitet etter behandling ved 21°C	0,5	0,8	0,3
4	Produsert dampvolum ved 177°C (ml)	700	4000	2000
5	% opprinnelig vannpermeabilitet etter utsettelse for dampstrøm	0,6	9,7	16,4
6	Produsert dampvolum ved 260°C (ml)	2400	2400	900
7	% opprinnelig vannpermeabilitet ved 21°C etter utsettelse for 260°C damp	1,1	1,4	1,1
8	Volum av 15%-ig HCl anvendt for å rense sandpakke (ml)	200	200	200
9	% opprinnelig vannpermeabilitet etter surgjøring	3,0	3,9	1,6

Hver av de tre sandpakker besto av 88:10:2 vektdeler 70-170 mesh sand, silicamel og smektit. Resultatene av denne bestemmelse viser at denne forgrenede, vannoppløselige polymer [en forgrenet methacrylat-copolymer (MV~1.000.000)] var effektiv til å redusere vannpermeabiliteten i 177°C til 260°C dynamiske dampmiljøer. Data viser også at avsatte forgrenede polymerer var motstandsdyktige mot bortvasking av sure fluida. Disse fluida anvendes ofte for å stimulere fluidumproduksjon i hydrocarbonproduserende formasjoner.

TABELL 5

Endring av strømnings- og viskositetsøkende egenskaper basert på egenskaper hos forgrenede polymerer

Molekylvekt av MPEO <sup>AA</sup> - gren	Viskositet, cP av polymeroppløsning		%K <sub>i</sub> under anvend- else av 0,05% polymer i 6% NaCl <sup>A</sup>
	2% i fersk- vann	1,5% i 5% HCl	
5000	161	71	3,1
2000	121	59	6,0
750	81	24	38
350	78	28	44

<sup>A</sup> Endring av strømningsegenskaper i Berea-kjerne. K<sub>i</sub> = opprinnelig saltlakepermeabilitet for kjerne.

<sup>AA</sup> MPEO er methoxypolyethylenglycol eller methoxypolyethylenoxyd (Union Carbide "Carbowax").

En kommersielt tilgjengelig PDMAEM (molekylvekt 600.000 - 800.000) utgjorde hovedkjeden. Viskositeten av den vandige oppløsning av hovedkjeden er ca. 20 cP ved 25°C ved 2% polymerfaststoff. Alle podede polymerer var et 1:1 vektforhold av MPEO til hovedkjedepolymer. Mindre forgrening ble beholdt med 5000 molekylvekt MPEO enn med 350 molekylvekt MPEO-podninger. Forgrenede eller podepolymerer ble fremstilt ved metoder C og E. Data i tabell 5 viser at eftersom grenkjeden avtar, øker antallet grener, og %K<sub>i</sub> går fra 3,1 til 44. K<sub>i</sub> påvirkes således betraktelig av noen få lange grenkjeder og endog av et stort antall korte grenkjeder. Data viser også at færre langmolekylære grenkjeder ved denne spesielle polymerfamilie er mere virksomme til å øke viskositeten av vandige og vandige syrefluida.

TABELL 6

Vandig fluidum-avlednings- og vannpermeabilitetsnedsettende  
egenskaper for methoxypolyethylenoxyd-forgrenet PDMAEM - Samtidig injeksjonsmetode<sup>1</sup>

Forsøks- sand nr.	Vannpermeabilitet, darcy Før be- handling	Reduksjon av vann- permeabilitet ved behandling, %	Forsøks- preparat vektdelel	Relativt avløps- volum ført gjennom hver sand, ml
1	0,762	97,9	88:10:2 Oklahoma nr. 1 sand, fint silicamel og bentonit	173,9
2	0,481	94,2	88,9:11,1 Oklahoma nr. 1 sand og fint silicamel	188,6
3	0,053	86,8	Berea-kjerne horisontal permeabilitet	47,7
4	0,011	64,6	Berea-kjerne vertikal permeabilitet	35,2

1 - Ved anvendelse av en vanlig forgreningsanordning ble fluiduminjeksjon gjort samtidig i alle forsøkssandprøver med varierende permeabiliteter. Injeksjonstrykket på alle forsøkssandprøver var det samme. Behandlingsfluida ble derfor tillatt å gå inn i hver forsøksprøve omvendt pro- porsjonalt med motstanden som møtes i hver prøve. Polymeroppløsningsbehandlingen bevirket et mere ensartet injeksjonsprofil av fluida i forsøksprøvene med permeabilitetsvariasjon. Legg merke til at permeabiliteten av forsøkssand 1 er 40 ganger den for forsøkssand 4. Under polymerbehandlingen passerte bare fire ganger så meget væske gjennom forsøkssand 1 som gjennom forsøkssand 4. Data viser en betraktelig reduksjon i permeabilitet for vandig fluidumstrøm i alle fire prøver, hvilket indikerer at den forgrenede polymer er effektiv for vandig væske- tapskontroll.

155509

TABELL 7

Egenskaper for forgrenet polymer - deres  
virkning på nedsettelse av vannpermeabiliteter

Hovedkjedepolymer - PDMAEM

Molekylvekt ca. 1.000.000 omsatt med

grenpolymer - methoxypolyethylenoxyd (MPEO)

Molekylvekt: 5.000

<u>Hovedkjedepolymer:</u> <u>grenpolymer-vekt-</u> <u>forhold</u>	<u>Konsentrasjon av</u> <u>polymer i behand-</u> <u>lingsoppløsning, %</u>	<u>Reduksjon av</u> <u>saltlake-</u> <u>permeabilitet, %</u>
0:1	0,05	0-5
1:10	0,05	55
1:5	0,05	76
1:2,5	0,05	94
1:1	0,05	96,9
1:0,5	0,05	92
1:0,25	0,05	99,4
1:0,25	0,01	92
1:0,12	0,05	89
1:0,03	0,05	99
1:0,015	0,05	71
1:0,008	0,05	11
1:0,004	0,05	13
1:1 ubehandlet <sup>*</sup>	0,05	5
1:0	0,05	00,0

<sup>\*</sup> Ved dette forsøk ble hovedkjedepolymerer (PDMAEM) bare blandet med (ikke omsatt med) MPEO-polymeren.

Alle forsøk ble utført ved 66°C under anvendelse av Berea-kjerner. En 8%-ig NaCl-oppløsning ble anvendt for å anbringe polymeroppløsningen.

Data i tabell 7 viser at noe forgrening er nødvendig og at for visse polymerer gir en liten mengde eller grad av grener en betraktelig virkning. Eftersom man øker antallet av grener, øker effektiviteten inntil et visst optimumpunkt. Dette viser at hver polymerfamilie har et kritisk område for forholdet av hovedkjedepolymer til antallet grenkjeder. Den første, nest

siste og siste datalinje i de tre kolonner er for en uforgrenet polymer eller polymerblanding, og de viser at den uforgrenede polymer ikke frembringer den uventede virkning på vandig fluidum-permeabilitet som den forgrenede polymerfamilie gjør.

TABELL 8

Endring av strømningssegenskaper i Bedford  
kalksten av forgrenede polymerer

Polymer	Konsentrasjon i behandlings- oppløsning, %	Forsøks- temp. °C	Reduksjon i vann- permeab- ilitet, %
Polyethylenimin PEI-1000 (Dow Chemical Co.)	0,5	60	74 <sup>Å</sup>
PDMAEM (1.000.000 MV) med podede polyethylen- oxyd-(15.000 MV) grener 1:1 vektforhold av hoved- til grenkjeden <sup>ÅÅ</sup>	0,01	66	94

<sup>Å</sup> PEI-1000 ble tilsynelatende vasket av kalkstenskjernen, dvs. dette er ikke en likevekts- eller stabilisert verdi.

<sup>ÅÅ</sup> Podepolymer kan også inneholde noe tverrbinding.

Data viser at minst to forskjellige kationiske polymerer med høymolekylære grener og høymolekylære grenpolymerer er effektive til å nedsette permeabilitet overfor vandig fluidum.

TABELL 9

Virkingen av noen forgrenede polymerer  
i calciumcarbonat (70-200 m) pakker

<u>Behandlingspolymer</u>	<u>Konsentrasjon (ppm) i saltlake</u>	<u>Reduksjon i vannpermeabilitet (%)</u>
A	1000	42
B	1000	23
C	1000	25
A og C kombinert	500 ppm hver	74
A fulgt av C	1000 ppm hver	72

hvor A er en like molforholds-copolymer av maleinanhydrid og metylvinylether (MV~500.000) podet med en like stor vekt av methoxypolyethylenglycol (MV~5.000); B er en like molforholds-copolymer av maleinanhydrid og metylvinylether (MV~5.000) podet med en like storvektmengde polyethylenoxyd (MV~5.000); C er en polymer av dimethylaminoethylmethacrylat (MV~800.000) podet med en like stor vektmengde methoxypolyethylenglycol-epiklorhydrin-addukt (MV~5.000).

155509

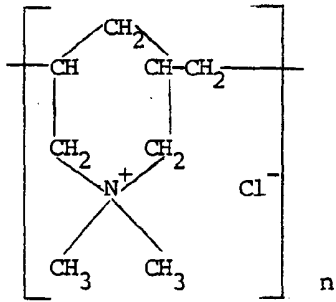
64  
TABELL 10

Endring av strømningssegenskaper ved forgrenede og uforgrenede polymerer

Nr.	Polymer	Porevol. av saltlake in- jisert gj. forsøkssand	Reduksjon i vann- permeab- ilitet, %
1	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \quad \text{Cl}^- \\   \quad   \quad   \\ \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	10	0,0
	$n \approx 300$ poly-(dimethyl-2-hydroxypropyl-ammoniumklorid).		
2	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \\   \quad   \\ \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array} \right]_x \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \\   \quad   \\ \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{HC} - \text{CONH}_2 \end{array} \right]_y \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{HC} - \text{CONH}_2 \end{array} \right]_z$	100	43
	$x \approx 300$ $y \approx 30$ $z \approx 1000$		
	Podocopolymer av den første polymer med polyacrylamidgrener.		
3	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \\   \quad   \\ \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	10	0,0
	$n \approx 100$ poly-(dimethyl-2-butenyl-ammoniumklorid).		

TABELL 10 (forts.)

4



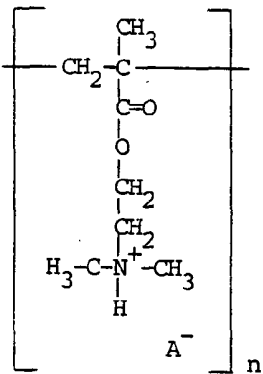
10

0,0

$n \approx 200$

poly-(dimethyl-diallyl-ammoniumklorid).

5



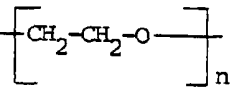
10

0,0

$n \approx 3000$

poly-(dimethylaminoethyl-methacrylat)-salt med et anion som A.

6



10

0-5

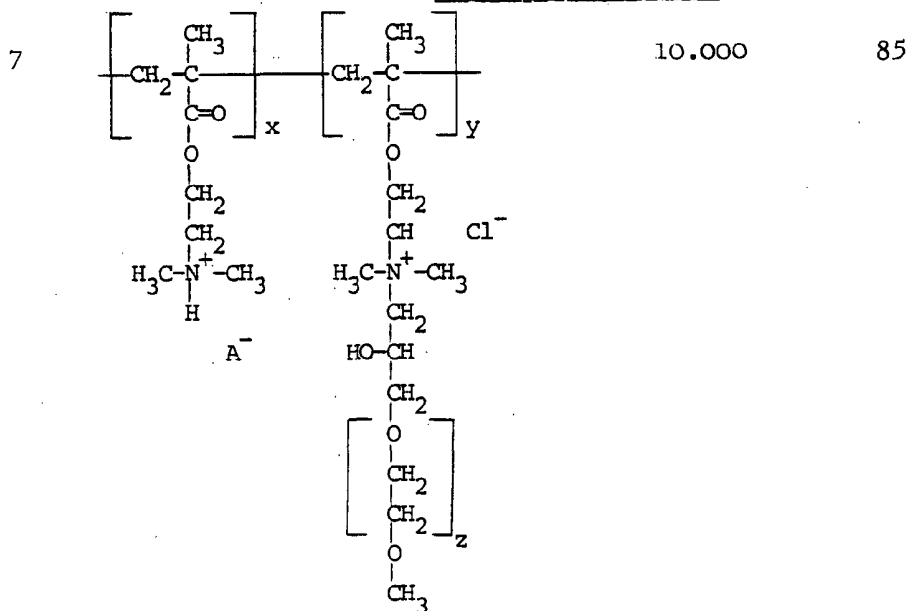
$n \approx 100$

poly-(ethylenoxyd)

155509

66

TABELL 10 (forts.)

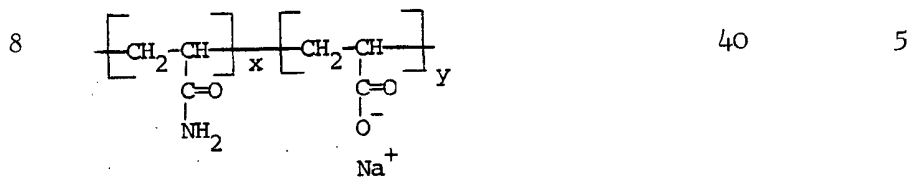


$x \cong 3000$

$y \cong 30$

$z \cong 100$

En pøde-copolymer av polymer nr. 5 pødet med methoxypoly-ethylenglycol-epiklorhydrin-addukt.



$x \cong 50,000$

$y \cong 15,000$

Delvis hydrolysert polyacrylamid eller co-(polyacrylamid-natriumacrylat).

Data i tabellen viser at de forgrenede polymerer er effektive til å nedsette permeabiliteten for vandig væskestrøm mens de lineære polymerer er ikke.

TABELL 11

Vannvætningssegenskaper av vandige oppløsninger  
av forskjellige polymerer og overflateaktive midler<sup>\*</sup>

<u>Kjemikalium</u>	<u>Kontaktvinkel (grader)</u>
Blindprøve av avionisert vann	36
Polyethylenimin-polymer PEI-1000 (Dow Chemical Co.)	31,8
PDMAEM Forgrenet med MPEO-addukt	22,2
Diallyldimethylammoniumklorid Polymer (Calgon TRO-522)	35,6
"Nalco-607" - En forgrenet og tverrbundet polyaminpolymer (MV 20.000-25.000)	39,0
"Nalco-108" - En kondensasjonspolymer av dimethylamin og epiklorhydrin (MV 5.000)	44,5
Anionisk aromatisk petroleumsulfat (vannvættende)	16,5
Kationisk overflateaktiv blanding av kvartære aminer (oljevættende)	134,0

<sup>\*</sup> Alle forsøksoppløsninger var ved pH 4 med 1% polymer-  
faststoffer eller 1% aktiv konsentrasjon.

Data i denne tabell viser at de forgrenede kationiske polymerer er vannvættende og har noen overflateaktive egenskaper. Kontaktvinklene ble målt under anvendelse av en ren glassplate neddykket i diesellolje med polymeren eller det overflateaktive middel oppløst i avionisert vann.

For vandig væskebehandling med visse forgrenede polymerer nedsettes overflatespenningen, hvilket også vanligvis fører til en lavere grenseflatespenning mellom vandige og organiske eller hydrocarbonvæsker.

TABELL 12

Innflytelse av en forgrenet polymer på  
den relative oljepermeabilitet<sup>a</sup>

<u>Forsøkstrinn</u>	<u>Forsøk nr. 1 (ubehandlet)</u>	<u>Forsøk nr. 2 Polymer (behandlet)</u>
Begynnelses-vannpermeabilitet (md)	911	906
Polymerbehandling (PV) <sup>b</sup>	0	2
Vannpermeabilitet etter behandling (md)	911	38
Oljepermeabilitet (md) <sup>c</sup>	8	164

a - Produsert råolje, produsert vann og kjernemateriale som ble anvendt, var fra Ranger formation, Wilmington field, California.

b - En konsentrasjon på 1.000 ppm ble anvendt.

c - Disse oljepermeabiliteter ble tatt ved ureduserbar vannmetning.

Kjerneprøvene ble stabilisert til strømming med produsert vann, og derpå behandlet med porevolumene (PV) av polymer, og permeabiliteten ble målt med produsert vann og råolje.

Data viser at den forgrenede polymerbehandling nedsatte permeabiliteten overfor vandig væske og øket permeabiliteten overfor oljestrømming.

Endring av strømningssegenskaper ved forskjellige polymerer - Effektivitet mot forlenget strømnings

LABELL 1-2

Polymer	Forsøks- stoff	Begynnelses- permeabili- tet av for- søksfast- stoff, md	Polymer i behandl- ingsopp- løsning, %	Porevolumer av saltlake injisert gjennom behandlede faststoffer	Reduksjon i permeab- ilitet, C %
Polyethylenimin (Dow PEI-12) Molekylvekt: 1200	1 <sup>2</sup>	100	0,5	8 45 80 120	60 33 7 0
Polyethylenimin (Dow PEI-1000) Molekylvekt: 50.000-100.000	Bedford kalksten	4,2,5	0,5	1000 2000 3000 4000	65 65 60 58
Polyacrylamid (Calgon WC-500) 20% anionisk	2 <sup>a</sup>	4,50	0,05	120 270 380 570	51 38 29 22
Polyacrylamid (Dow J-217) Molekylvekt: 1.800.000 13% anionisk 5,8 grenseviskositet	Berea sandsten	88	0,3	30 60 200 270 270	66 56 15 11 11
PDMAEM MV: 600.000-800.000 Forgrenet med MPEO- addukt (5.000 MV) Hovedkjede- og gren- polymerer omsatt i vektforholdet 1:1,75	Berea sandsten	95,5	0,01	190 1270 2108 3427 5949 11580 13499	88 88 87 86 85 83 88

155509

TABELL 13 (forts.)

PDMAEM	Berford kalksten	13,8	0,1	200 400 600 800 1000	75 75 75 75 75
MV: 600.000-800.000 Forgrenet med poly- ethylenglycol (Union Carbide "Carbowax" 20M - MV: 15.000). Hoved- kjede- og gren- polymerer omsatt i vektforholdet 1:1					

a - Forsøksfaststoffer nr. 1 besto av 88:10:2 vektdele av hhv. Oklahoma nr. 1 sand, fint silicamel og bentonit.

Forsøksfaststoffer nr. 2 besto av 85:15 vektdele av hhv. Oklahoma nr. 1 sand og fint silicamel.

b - Noe tverrbinding kan foreligge i sluttpolymeren sammen med forgrening. Noe hydrofil tverrbinding i spesielle anvendelsesområder kan være fordelaktig.

c - Saltlakepermeabilitet.

Data viser at bestandighet mot avvaskning eller stabilitet varierer med polymerstrukturen og at de høymolekylære, forgrenede polymerer er meget stabile og vaskes ikke av etter spyling med over 10.000 porevolum vandig væske.

TABELL 14

Relative mengder av hovedkjede-  
og gren-polymer

Kationisk polymer: addukt vektforhold	Kationisk polymeropp- løsning (10% polymer- faststoffer) (g)	Vann (ml)	MPEO- addukt (50% poly- merfast- stoffer) (g)
1,50:0	30	45	0
1,25:0,25	25	49	1
1,00:0,50	20	53	2
0,75:0,75	15	57	3
0,50:1,00	10	61	4
0,25:1,25	5	65	5
0:1,50	0	69	6

155509

72

TABELL 15

Viskositetsegenskaper for PDMAEM  
 podet med MPEO-addukt

PDMAEM:MPEO 350 <sup>AA</sup> Vektforhold	Tilsynelatende viskositet, cP ved 25°C	
	Vann (2% aktiv polymer)	5% HCl (1,5% aktiv polymer)
1,5:0	27	8
1,25:0,25	82	25
1,00:0,5	73*	32
0,75:0,75	78*	28
0,5:1,0	25	7
0,25:1,25	14	3
0:1,5	3	1

A Skummet

AA En kommersielt tilgjengelig PDMAEM med en molekylvekt på ca. 600.000-800.000. MPEO 350 er Union Carbide's methoxy-polyethylen-glycol eller -oxyd med en molekylvekt på ca. 350 som selges under varemerket "Carbowax".

Data viser at forgrening er nødvendig for at en stabil polymer skal gelere vandige og vandige syrevæsker. Data viser også at antallet av grener påvirker effektiviteten av den forgrenede polymer til å gelere vandige væsker.

TABELL 16

Viskositet av PDMAEM  
podet med MPEO-addukt

PDMAEM:MPEO 750 <sup>AA</sup> Vektforhold	Tilsynelatende vis- kositet, cP ved 25°C	
	Vann (2% aktiv)	5% HCl (1,5% aktiv)
1,5:0	17	7
1,25:0,25	39	28
1,0:0,5	52*	26
0,75:0,75	81	24
0,5:1,0	7	5
0,25:1,25	3	1
0:1,50	1	1

\* Skummet.

<sup>AA</sup> MPEO 750 er en Union Carbide "Carbowax" polymer med en molekylvekt på ca. 750.

Data viser de samme virkninger som i tabell 15 pluss virkningen av høyere molekylvekt eller lengre grenkjeder.

155509

74

TABELL 17

Viskositet av PDMAEM  
podet med MPEO-addukt

PDMAEM:MPEO 2000 <sup>★★</sup> vektforhold	Tilsynelatende viskositet (cP)		
	Vann (2% aktiv)	5% HCl (1,5% aktiv) Begynnelse 24 h ved 60°C	
1,5:0	13	7	11
1,43:0,07	37	20	4
1,36:0,14	105	45	50
1,25:0,25	200	114	142
1,00:0,50	198*	127	152
0,75:0,75	121	59	80
0,50:1,00	75	20	44
0,25:1,25	7	3	8
0:1,50	3	1	1

\* Skummet.

★★ MPEO - molekylvekt ca. 2000.

Data viser de samme virkninger som tabell 15 og 16 for høyremolekylære grenkjeder. Data viser også at den forgrenede polymer er stabil i syre ved høye temperaturer i lengre tid.

TABELL 18

Viskositet av PDMAEM  
podet med MPEO-addukt

PDMAEM:MPEO 5000 <sup>AA</sup> vektforhold	Tilsynelatende viskositet (cP)		
	Vann (2% aktiv)	5% HCl (1,5% aktiv)	
		Begynnelse	24 h ved 60°C
1,5:0	15	6	8
1,43:0,07	26	14	15
1,36:0,14	60	39	15
1,25:0,25	120	49	52
1,0:0,5	141	68	56
0,75:0,75	161	71	77
0,60:0,90	124	46	--
0,5:1,0	98	23	27
0,25:1,25	32	7	9
0,14:1,36	7	3	21
0:1,5	3	1	1
0,75:0,75**	8	4	--

\* MPEO 5000 er en "Carbowax" polymer med en molekylvekt på ca. 5000.

\*\* For blandingen av PDMAEM ble intet epiklorhydrin omsatt med polyetylenoxydpolymeren for å fremstille et addukt, men pH ble innstilt på ca. 9,5, og polymeroppløsningen oppvarmet i 2 timer ved 60°C som i metode E.

Data viser de samme virkninger som tabell 17.

TABELL 19

Viskositetsegenskaper av polymerer med  
modifiserte grener (polyethylenimin)

<u>Førgrenet polymer</u>	<u>Modifiseringsmiddel</u>	<u>Tilsynelatende viskositet, cP ved 25°C (4% aktiv)</u>
"Chemicat" P-145 <sup>a</sup>	Nalco PS 2007M <sup>c</sup>	114
"EPOMIN" P-1000 <sup>b</sup>	Nalco PS 2007M	79
"Chemicat" P-145	Nalco R69M <sup>d</sup>	46
"Chemicat" P-145	Intet	5
"EPOMIN" P-1000	Intet	3

Disse førgrenede polymerer ble modifisert som i metode F.

<sup>a</sup> Polyethylenimin fra Alcolac Inc.

<sup>b</sup> Polyethylenimin fra Japan Catalytic.

<sup>c</sup> Ethylen-propylenoxyd-copolymer omsatt med epiklorhydrin.

<sup>d</sup> Polyethylenglycol 250 omsatt med epiklorhydrin.

TABELL 20

Virkning av forgrenede kationiske polymerer på reaksjonstiden av 5%-ig HCl med kalksten<sup>a</sup>

<u>Syreoppløsning</u>	<u>Kontakttid (min) med kalksten</u>	<u>% HCl tilbake</u>
5%-ig HCl	0	5
	5	2,6
	10	2,3
5%-ig HCl gelert med modifisert PEI <sup>b</sup>	0	5
	5	3,4
	10	3,25
	30	3,0
	45	2,8

<sup>a</sup> Bedford kalksten

<sup>b</sup> "EPOMIN P-1000" modifisert med ethylen-propylenoxyd-copolymer-epiklorhydrin-addukt (4% aktiv oppløsning) som beskrevet i metode F.

155509

78

TABELL 21

Viskositet og stabilitet av forskjellige polymerer i vann og syre

Polymer	Tilsynelatende viskositet (cP)		
	Vann (2% aktiv)	5% HCl Begynnelse	(1,5% aktiv) 24 h ved 60°C
Polyvinylalkohol "VINOL" 1540 (Air Products & Chemicals, Inc.)	42	35	6
Poly-(2-acrylamido-2- methylpropylsulfonat) AMPS (Lubrizol Company)	55 <sup>A</sup>	35	28
Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF Corporation)	35	5	6
Copolymer av acrylat (30%) og acrylamid (70%)	135	22	AA
Copolymer av AMPS (20%) og acrylamid (80%)	115	37	12
Copolymer av acrylamid (70%) og N,N,N-tri- methylaminoethyl- methacrylat	120	62	9 <sup>AA</sup>
Copolymer av acrylamid (70%) og N,N-dimethyl- aminoethyl-methacrylat	78	10	AA

A Skummet.

AA Polymer feltes.

Data viser effektiviteten og stabiliteten av forskjellige lineære polymerer i vandige og vandige syrevæsker for lengre tider ved høy temperatur.

TABELL 22Radial penetrering inn i en formasjon mot porøsitet

<u>Porøsitet (%)</u>	<u>Radial behandling avstand (m)</u>	<u>Behandlingsvolum pr. intervall-meter (fat/m)</u>
10	3,05	18,4
10	6,10	72
10	9,15	164
10	12,20	295
10	15,25	459
20	3,05	38,7
20	6,10	146,7
20	7,62	230
20	9,15	331
20	12,20	587
20	15,25	919
30	3,05	55,1
30	6,10	220
30	9,15	495
30	12,20	883
30	15,25	1378

155509

80

TABELL 23

Forsøksbrønnbehandling

Denne forsøks-produksjonsbrønn er beliggende på et vannflomprosjekt og har vært nedstengt på grunn av altfor stor vannproduksjon. Den ble igjen satt i produksjon for å fastlegge begynnelsesproduksjonsdata. Væskeinnløpsundersøkelse ble utført før og etter WOR-polymerbehandling. Denne brønn var gruspakket og har 255,7 netto-meter som produserer. Behandlingen med 30 drums konsentrert polymeropløsning av en kationisk polymer med ikke-ionogene grener fortynnet 1:40 med injeksjonsvann ga ca. 84 kg/cm<sup>2</sup> økning i injeksjonstrykk. Denne oppløsning ble overfortrent med 350 fat injeksjonsvann.

Tid (dager)	Produksjonsmengde				Trykk		Produktivitets- tetsindeks (F/D) : (kg/cm <sup>2</sup> )
	Gross (F/D)	Vann (F/D)	Olje (F/D)	Beregnet vann (F/D)	MOP* (m)	Drawdown (kg/cm <sup>2</sup> )	
Begynnelse	4310	--	55		457,2		
0	5200	5145	55	5145	525,8	3,23	1610
1	4183	4094	89	--	--	--	--
2	3995	3929	66	495	290,8	25,66	156
6	5004	4937	67	484	214,6	32,97	152
7	4867	4782	85	469	214,6	32,97	148
8	4823	4721	102	--	--	--	--
9	4821	4717	104	442	197,8	34,52	140
10	4817	4723	94	433	190,2	35,29	136
11	4815	4711	104	441	197,8	34,52	139
12	4814	4695	119	424	184,1	35,86	134
13	4794	4677	117	422	184,1	35,86	134
15	4628	4520	108	--	--	--	--
16	4227	4118	109	356	167,3	37,47	113
17	4701	4587	114	--	--	--	--
18	4732	4596	136	389	159,7	38,18	124
19	4713	4567	146	--	--	--	--
20	4684	4542	142	--	--	--	--
21	4660	4519	141	--	--	--	--
22	4663	4520	143	--	--	--	--
23	4616	4481	135	--	--	--	--

TABELL 23 (forts.)

24	4624	4474	150	362	141,4	39,93	116
25	4625	4479	146	--	--	--	--
26	4593	4439	154	--	--	--	--
27	4578	4437	141	--	232,9 <sup>g</sup>	--	--
28	4704	4534	170	--	--	--	--
29	4676	4491	185	--	--	--	--
30	Brudd nede i hullet						
	Pumpe på -						
31	5065	5026	39	--	457,2	9,84	515
32	5419	5314	105	--	--	--	--
33	5092	4965	127	--	--	--	--
34	5193	5106	87	--	--	--	--
35	5160	4864	296	--	--	--	--
36	4493	4460	33	--	--	--	--
37	5112	4780	332	--	172,2	37,05	138
38	5032	4755	277	--	--	--	--
39	5131	4735	396	--	172,2	--	--
40	4355	4099	346	--	172,2	--	--
41	5063	4700	363	--	--	--	--
42	5027	4686	341	--	157,0	38,46	131
43	4970	4673	297	--	--	--	--
45	4979	4677	302	--	--	--	--
46	4985	4641	344	--	--	--	--
48	4964	4579	385	--	123,4	--	--
49	4811	4606	205	--	--	--	--
50	4487	4417	70	--	--	--	--
	Væskeinngang						
51	4850	4608	242	--	157,0	--	--
52	4807	--	193	--	--	--	--
53	4892	--	363	--	--	--	--
54	4783	4537	246	--	123,4	--	--
55	4790	4530	260	--	131,1	--	--
56	4782	4536	246	--	123,4	--	--

155509

82

TABELL 23 (forts.)

57	4737	4460	277	--	--	--	--
58	4730	4508	222	--	94,5	--	--
59	4738	4588	250	--	--	--	--
60	4707	4481	266	--	157,0	--	--
65	4958	4411	547	--	--	--	--
66	4732	4411	321	--	--	--	--
67	4717	4378	339	--	--	--	--
68	--	--	--	--	94,5	--	--
90	4800	--	355	--	121,9	--	--

\* MOP betyr meter væske over pumpe.

F/D betyr fat pr. dag.

TABELL 24

Forsøksbrønnbehandling

Denne forsøksbehandlingsbrønn er beliggende på et vann-oversvømt prosjekt. Den har vært gruspakket og har 174 nettometer produserende fluidum. Flere forsøks- og fluiduminntrengningsundersøkelser har vært utført både før og etter WOR-polymerbehandlingen. Begynnelsesoljeproduksjonshastigheten varierte. WOR-polymerbehandlingen besto av 24 drums konsentrert polymeroppløsning av en kationisk polymer med ikke-ionogene grener, fortynnet 1:48 med injeksjonsvann med en 1200 fat overfortrengning av injeksjonsvann.

Tid (dager)	Produksjons- mengde		Olje (F/D)	Vann: olje- forhold	Gass (m <sup>3</sup> )	Trykk		Anmerk.
	Gross (F/D)	Vann (F/D)				MOP (m)		
Begynnelse	2057	--	40-73	50-27	--	146,3		
0	2075	2006	69	29	453	146,9		
1	2176	2084	92	--	--	--		
2	1689	1599	90	--	--	--		
3	1466	1393	73	--	595	44,8		
4	1325	1266	59	--	--	--		på satt 24/64 strupe- ventil total- trykk = 21,09 kg/cm <sup>2</sup>
5	1252	1190	62	--	--	--		
6	--	--	--	--	--	44,5		Tatt ut strupe- ventil
7	1174	1119	55	--	--	--		
8	1147	1106	41	--	--	--		
9	--	--	--	--	--	136,2		
10	--	--	--	--	--	--		Pumpe ført ned.
11	1718	1669	49	--	--	--		
12	1481	1404	77	--	--	--		
13	1326	1266	60	--	--	109,4		Pumpe sirkul- erer.
15	--	--	--	--	--	89,6		
16	1214	1157	57	--	--	--		
17	1186	1146	40	--	--	--		
18	1165	1108	57	--	--	89,6		

155509

84

TABELL 24 (forts.)

19	1144	1100	44	--	--	--
20	1129	1066	53	--	--	--
21	1106	1052	54	--	--	--
22	1094	1041	53	--	--	--
25	1057	1011	46	--	--	65,2
26	1054	1008	46	--	--	--
27	1045	993	52	--	--	--
28	1031	--	34	--	--	83,5
30	1016	--	52	--	--	--
31	--	--	--	--	--	83,5
32	1015	980	35	--	--	--
33	1013	962	31	--	--	--
34	1014	973	41	--	--	--
34	Innført apparat for fluiduminnløpsundersøkelse, men brønn funnet ikke å være stabilisert.					
35	830	824	6	--	--	205,4
36	732	704	28	--	--	205,4
36	1180	1107	73	--	--	--
37	1125	1076	49	--	--	--
38	1117	1070	47	--	--	--
39	1119	1064	55	--	--	83,5
40	Innført apparat for fluiduminnløpsundersøkelse.					
40 am	900	880	20	--	--	--
40 pm	900	860	40	--	--	--
40	Utført fluiduminnløpsundersøkelse.					
42	1167	1119	48	--	--	--
43	1148	1110	38	--	--	--
44	1138	1083	55	21	--	--
45	--	--	--	--	--	65,2
60	1020	--	52	19	--	85,3

TABELL 25

Forsøksbrønnbehandling

Denne brønn var en gammel strømmende brønn med en bunnull-statisk temperatur (BHST) på ca. 104°C 1,5 m perforeringer ved 3488,7 m. Fire drums av oppvarmet konsentrert polymeropløsning av en kationisk polymer med ikke-ionogene grener ble anvendt ved en fortykning på 1:30. Dette ble overfortrengt med 300 fat "gun barrel water".

Tid (dager)	Produksjonsmengde			Vann: olje- forhold	Trykk <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup>	Anmerkn.
	Gross (F/D)	Vann (F/D)	Olje (F/D)			
Begynnelse	1425	--	28	50	36,91	24/64 strupning
0	1425	1397	28	50	36,91	24/64 strupning
1	1242	1217	25	29	--	
2	1260	1234	26	47	39,37	
3	1284	1220	64	19	58,00	
3	1296	1231	65	19	56,25	
5	1240	1178	62	19	56,25	
6	1260	1197	63	19	56,25	
7	1254	1191	63	19	56,25	
12	1211	1150	61	19	--	
13	1658	1575	83	19	39,37	28/64 strupning
15	1451	1378	73	19	45,14	25/64 strupning
50	1400	--	73	18	45,14	25/64 strupning

155509

86

TABELL 26Forsøksbrønnbehandling

Denne brønn hadde 3 m perforert ved 3048 m og var på gass-  
hevning. Behandlingen ble utført under anvendelse av 12 drums  
konsentrert polymeropløsning av en kationisk polymer med ikke-  
ionogene grener, fortynnet 1:19 med forvarmet "gun barrel water"  
og overfortrengt med 300 fat "gun barrel water".

Tid (dager)	Produksjonsmengde				<u>Strupning</u>
	Gross (F/D)	Vann (F/D)	Olje (F/D)	Vann:olje- forhold	
Begynn- else	642	629	13	49	
1	580	493	87	--	
2	1297	1297	0	--	
3	1376	1348	28	--	
4	1318	1292	26	--	
16	1119	1097	22	--	
18	1431	1403	28	--	
29	1431	--	--	31	48/64
15	1431	--	28	50	

TABELL 27Forsøksbrønnbehandling

<u>Tid</u> <u>(dager)</u>	<u>Olje</u> <u>(F/D)</u>	<u>Vann</u> <u>(F/D)</u>	<u>Vann:</u> <u>olje-</u> <u>forhold</u>	<u>API</u> <u>tyngde</u>	<u>Fluidum-</u> <u>nivå</u> <sup>a)</sup>	<u>Total-</u> <u>fluidum</u> <u>fat</u>	<u>Fluidum-</u> <u>nivå-</u> <u>differensial</u>
Før be- handling	36	1270	35	17.6	776,6	1306	0
8	23	1508	--	20.3	894,6	1531	387
9	37	1514	--	20.3	933,3	1561	518
13	49	1288	--	20.3	952,8	1337	578
15	43	1291	--	20.3	952,8	1334	578
18	47	1447	--	20.3	982,1	1494	674
21	61	1470	24	20.4	1001,6	1531	738

<sup>a)</sup> m over pumpe

F/D = fat/døgn

155509

88

TABELL 28

Forsøksbrønnbehandling

Denne brønn ble behandlet med 8 drums konsentrert polymer av en kationisk polymer med ikke-ionogene grener oppløst i 150 fat  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -vann med én 25-fats avstandsadskillelse og overfortrengning med 175 fat saltopløsning.

Tid (dager)	Produksjonsdata				GL-trykk <sup>a</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Rørtrykk (kg/cm <sup>2</sup> )
	Totalt (F/D)	Vann (F/D)	Olje (F/D)	Vann:olje- forhold		
Før be- handling	1180	1164	16	73	--	--
2	1066	1040	26	40	56,2	10,5-24,6
	1156	1128	28	40	54,8	8,4-30,2
4	1282	1266	16	79	54,8-56,2	8,4-30,2
7	1310	1296	14	93	55,2	8,8-30,2
22	1298	1279	26	50	--	--
	Totalt injisert (m <sup>3</sup> )		Gass utvunnet (m <sup>3</sup> )			
33	6800		5750			
34	5920		7560			
35	5920		7050			
37	5920		6910			

<sup>a</sup> GL er gassløftetrykk ved overflaten.

TABELL 29

Virkningen av injeksjonshastighet gjennom en perforeringstunnel på en forgrenet polymeroppløsning<sup>a</sup>

<u>Polymerkon-</u> <u>sentrasjon</u> <u>(ppm)</u>	<u>Injeksjons-</u> <u>hastighet</u> <u>(l/min)</u>	<u>Prosent begyn-</u> <u>nelsespolymer-</u> <u>effektivitet<sup>b</sup></u>
1600 (ikke under- gått skjær)	0	100
1600	3,8	102
1600	11	109
1600	42	102
800 (ikke under- gått skjær)	0	100
800	3,8	103
800	11	110
800	42	113

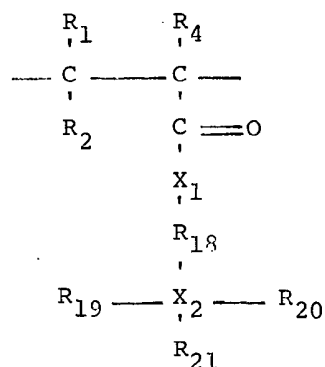
a - Behandlingsoppløsningen ble pumpet gjennom en simulert perforeringstunnel (9,5 mm indre diameter x 76 mm rør) med forskjellige hastigheter, og prøver ble tatt. Disse prøver ble bedømt, og de angitte resultater er basert på den ikke-skjærunderkastede polymerbehandlingsoppløsning for å redusere vannpermeabilitet av en Berea-sandsten.

b - Prosent av begynnelses-WOR-effektivitet.

Data viser at den forgrenede polymer ikke er særlig påvirket eller utsatt for skjær ved hurtig pumpning gjennom en perforering.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved behandling av et partikkelformig materiale for å forandre overflateegenskapene, fluidumstrømmingen og tiltreknings/avvisningsegenskapene for det partikkelformige materiale, spesielt ved behandling av en underjordisk, partikkelformig formasjon for å forandre de relative mobiliteter mellom olje og vann i og gjennom formasjonen, hvor det partikkelformige materiale bringes i kontakt med en forgrenet, organisk polymer som er oppløst eller dispergert i et bærerfluidum, idet det som den forgrenede organiske polymer anvendes en polymer med en molekylvekt av 900-50 000 000, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en forgrenet, organisk polymer med en grunnkjede av polymerenheter og med minst én grenkjede forbundet med grunnkjeden dannet av to eller flere polymerenheter, idet polymerenhetene er de samme eller forskjellige og er fra gruppen bestående av slike med strukturformelen



30

hvor  $R_1$  og  $R_2$  kan være de samme eller forskjellige og består av hydrogen eller en alkylgruppe,  $R_4$  er hydrogen eller et hydrocarbonradikal som kan inneholde alkylgrupper eller alkylgrupper og heterogrupper eller kombinasjoner derav, idet hvert hydrocarbonradikal inneholder 1-10 carbonatomer,  $X_1$  og  $X_2$  er de samme eller forskjellige og består av heteroradikaler avledet fra nitrogen,

35

oxygen, fosfor eller svovel, og  $R_{18}$  består av et hydrocarbonradikal som kan inneholde alkylgrupper eller alkylgrupper og heterogrupper eller kombinasjoner derav, idet hvert hydrocarbonradikal inneholder 1-10 carbonatomer, og  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  og  $R_{21}$  kan være de samme eller forskjellige og uavhengig av hverandre være fraværende og består av hydrogen eller hydrocarbonradikaler som kan inneholde alkylgrupper eller alkylgrupper og heterogrupper eller kombinasjoner derav, idet hvert hydrocarbonradikal inneholder 2-50 000 carbonatomer, forutsatt at forholdet mellom carbonatomer og heteroatomer i den organiske polymer er 6:1 eller derunder og at den organiske polymer er hydrofil.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

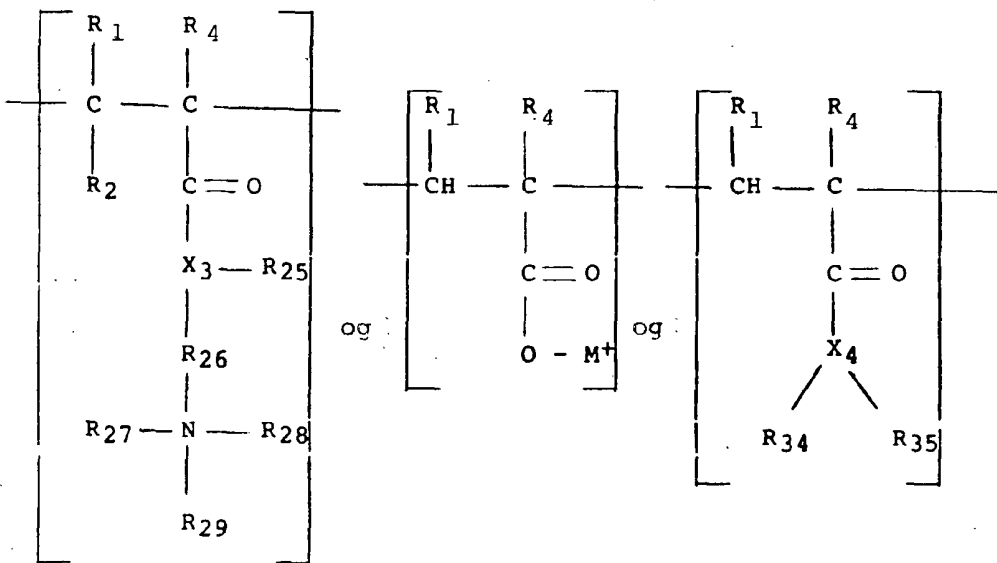
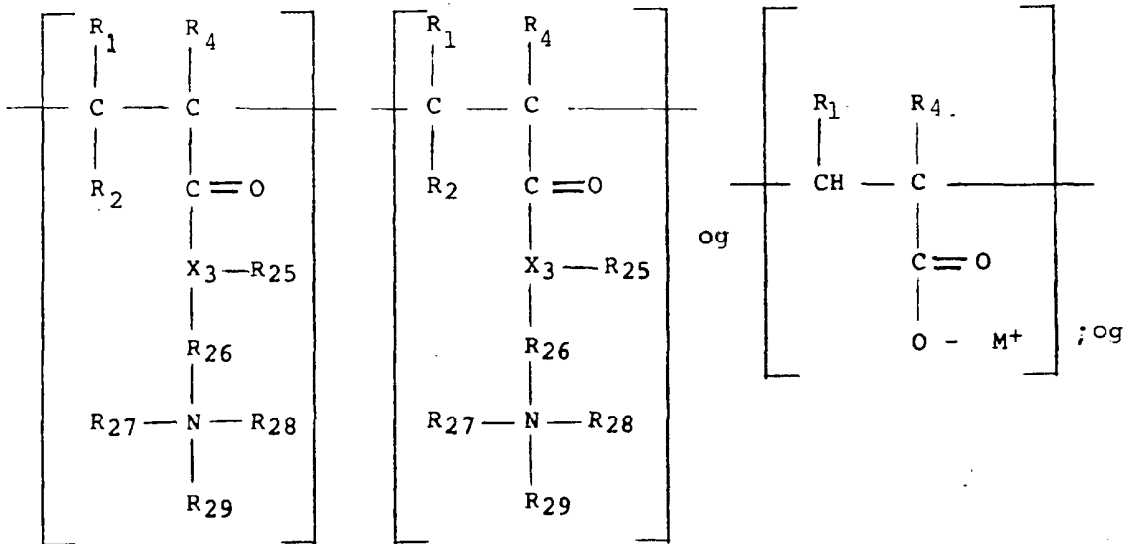
karakterisert ved at én av  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  og  $R_{21}$  er fraværende.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,

karakterisert ved at minst én av  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  og  $R_{21}$  inneholder en heterogruppe eller kombinasjoner derav og ved at antallet av radikaler som er forbundet med hvert atom, er likt antallet av bindinger for dette atom.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3,

karakterisert ved at det anvendes en forgrenet, organisk polymer med en grunnkjede dannet av polymerenheter fra gruppen



hvor

$R_1$ ,  $R_2$  og  $R_4$  kan være de samme eller forskjellige og består av hydrogen eller en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer,

$R_{25}$ ,  $R_{27}$  og  $R_{28}$  er uavhengig av hverandre fraværende eller består av hydrogen eller en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer,

$R_{26}$  er en alkylengruppe med 1-6 carbonatomer,

$R_{29}$  er fraværende eller er hydrogen eller en alkylgruppe, og

når  $R_{29}$  er hydrogen eller en alkylgruppe, innbefatter den også et anion eller en anionaktiv gruppe som er forbundet

med den kvartære nitrogengruppe,

$X_3$  er oxygen eller nitrogen,

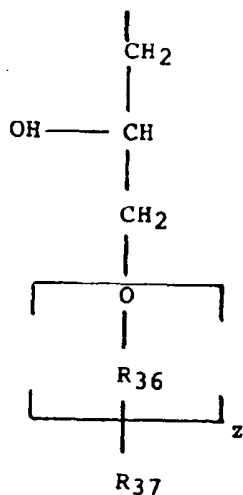
$M^+$  er et kation eller en kationaktiv gruppe som er forbundet med oxygenet,

$R_{34}$  er hydrogen eller en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer,

$R_{35}$  er fraværende eller består av hydrogen eller en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer, og

$X_4$  er nitrogen eller oxygen,

idet polymeren har minst én grenkjede pr. grunnkjede, idet grenkjeden erstatter  $R_{29}$  og utgjøres av



hvor  $R_{36}$  er en alkylengruppe med 1-10 carbonatomer,

$R_{37}$  er hydrogen, en hydroxylgruppe eller en oxyalkylgruppe med 1-6 carbonatomer, og

155509

94

z er 2 eller derover.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4,  
karakteriseret ved at  $R_1$  og  $R_2$  er hydrogen,  
6  $R_4$ ,  $R_{27}$  og  $R_{28}$  er methyl,  $X_3$  er oxygen,  $R_{25}$  og  $R_{29}$  er fra-  
værende,  $R_{26}$  er ethylen,  $R_{36}$  er ethylen, og  $R_{37}$  er en  
methoxygruppe.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 4,  
10 karakteriseret ved at i formlene som omfatter  
 $M^+$  er  $R_1$  og  $R_4$  hydrogen, og at i den sidste formel er  $R_{35}$   
hydrogen, og  $X_3$  er nitrogen.

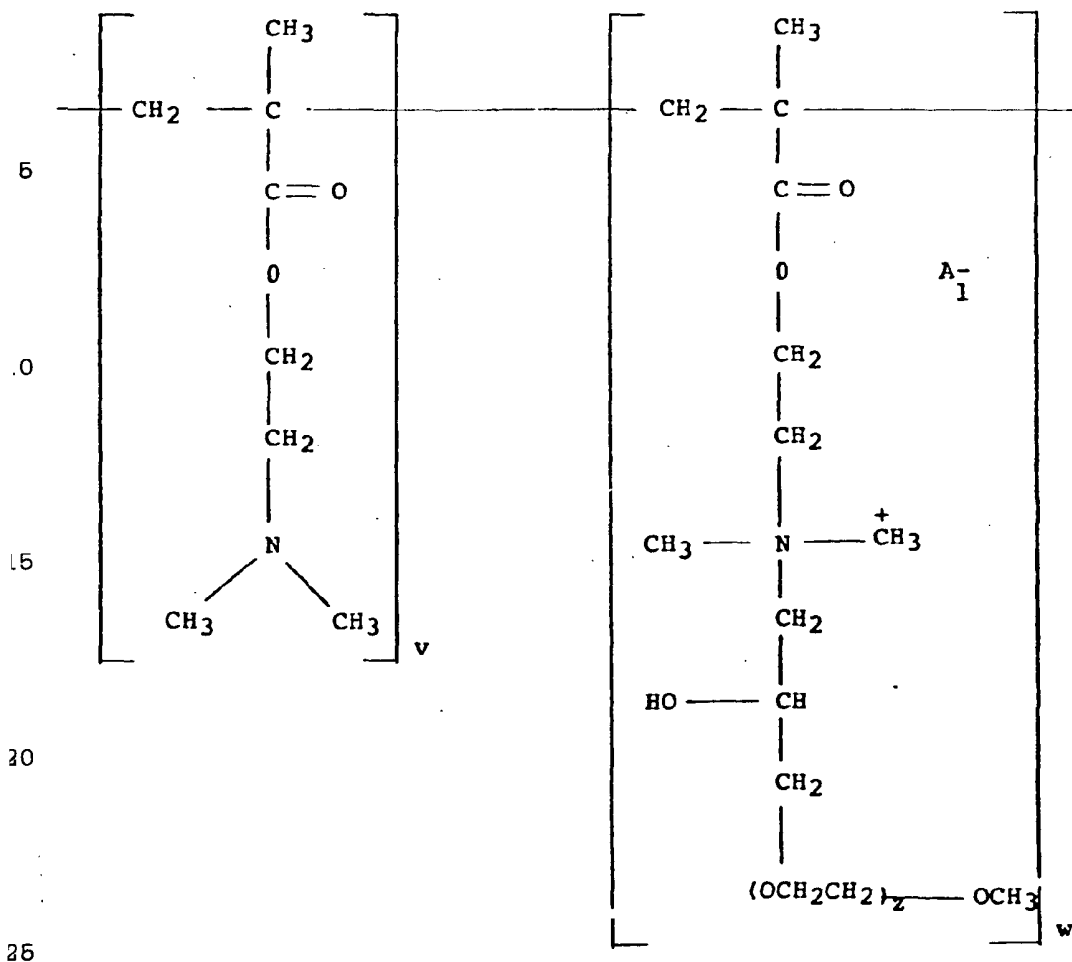
7. Fremgangsmåte ifølge krav 4 eller 5,  
15 karakteriseret ved at z er 2-10 000.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 4,  
karakteriseret ved at det anvendes en for-  
grenet, organisk polymer med strukturformelen  
20

25

30

35



hvor  $v$  er et tall innen området 10 - 15 000,

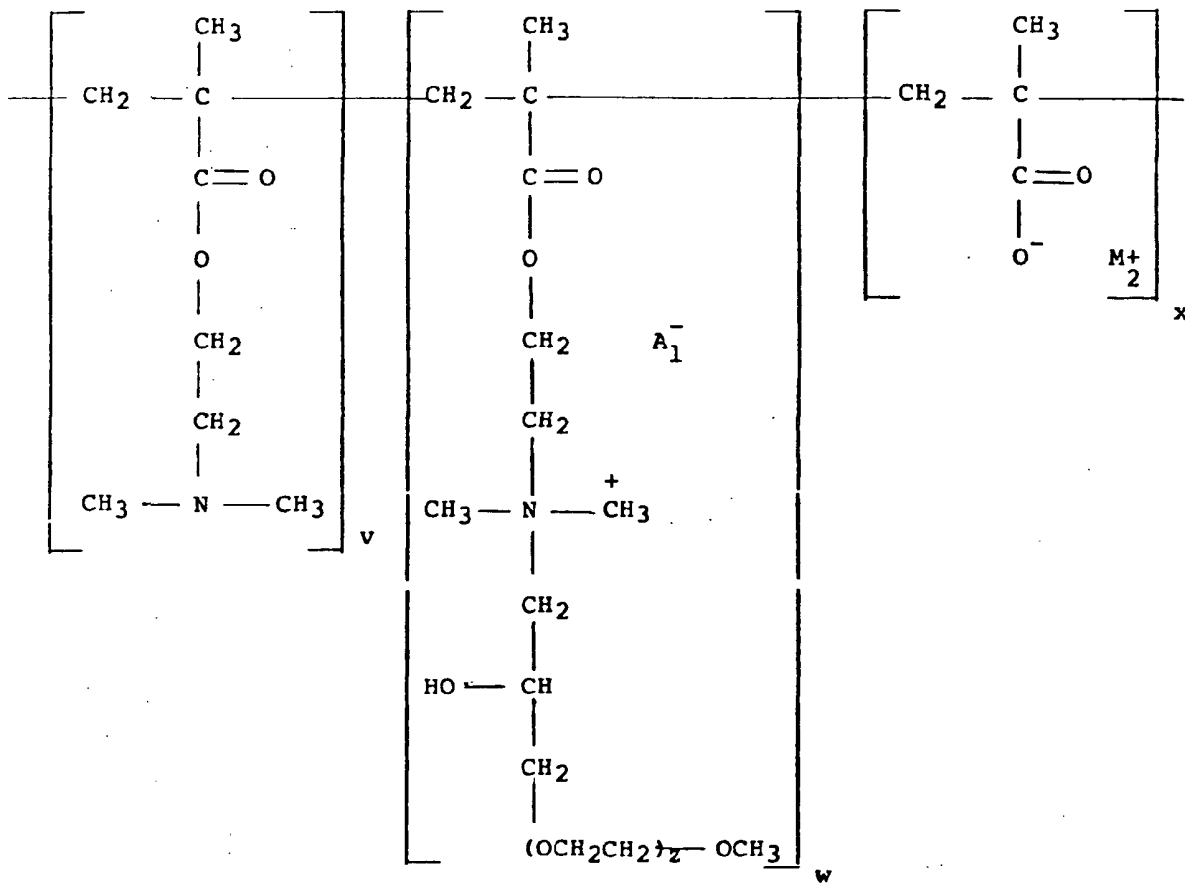
$w$  er et tall innen området 1 - 5 000,

$z$  er et tall innen området 2 - 10 000, og

$A_1^-$  er et anion eller en anionaktiv gruppe som er  
forbundet med det kvartære nitrogen.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 4,

karakterisert ved at det anvendes en for-  
grenet, organisk polymer med strukturformelen



2b

hvor  $v$  er et tall innen området 10 - 15 000,

$w$  er et tall innen området 1 - 5 000,

$x$  er et tall innen området 1 - 5 000,

$z$  er et tall innen området 2 - 10 000,

30

$A_1^-$  er et anion eller en anionaktiv gruppe som er

<sup>1</sup> forbundet med det kvartære nitrogen, og

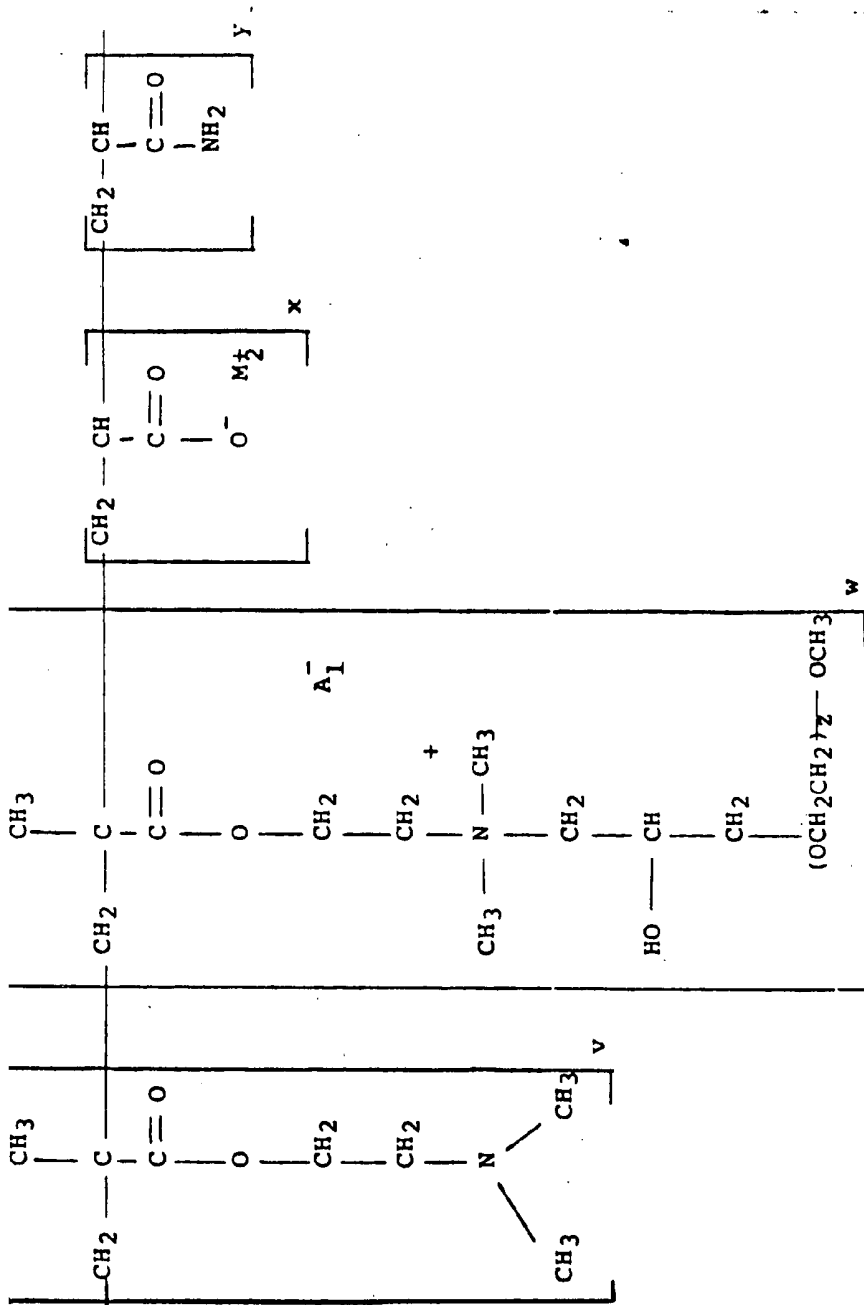
$M_2^+$  er et kation eller en kationaktiv gruppe som er

<sup>2</sup> forbundet med oxygenet.

35

10. Fremgangsmåte ifølge krav 4,

karaktarisert ved at det anvendes en for-  
grenet, organisk polymer med strukturformelen



hvori v er et tall innen området 10 - 15 000,  $A_1^-$  er et anion eller en anionaktiv gruppe som er  
 w er et tall innen området 1 - 5 000, forbundet med det kvartære nitrogen, og  
 x er et tall innen området 1 - 5 000,  $M_2^+$   
 z er et tall innen området 2 - 10 000, er et kation eller en kationaktiv gruppe som er  
 y er et tall innen området 1 - 3 000, forbundet med oxygenet.

155509

11. Fremgangsmåte ifølge krav 8-10,  
karakterisert ved at det avendes et vandig  
bærerfluidum og en konsentrasjon av polymeren i bærer-  
fluidumet innen området 0,005-5 volum% polymer i forhold til  
5 bærerfluidumet.
12. Fremgangsmåte ifølge krav 8-11,  
karakterisert ved at som bærerfluidum an-  
vendes en vandig saltoppløsning.  
10
13. Fremgangsmåte ifølge krav 8-12,  
karakterisert ved at som bærerfluidum an-  
vendes en vandig, sur oppløsning av saltsyre, flussyre,  
salpetersyre, svovelsyre, fosforsyre, eddiksyre, maursyre,  
15 hydroxyeddiksyre, sulfaminsyre, sitronsyre, fumarsyre,  
oxalsyre, natriumdihydrogenfosfat eller blandinger derav.
14. Fremgangsmåte ifølge krav 8-13,  
karakterisert ved at det anvendes en for-  
20 grenet organisk polymer med en grunnkjede med en molekylvekt  
av 1000 - 5 000 000.
15. Fremgangsmåte ifølge krav 8-14,  
karakterisert ved at det anvendes en for-  
25 grenet, organisk polymer med en grenkjede med en molekylvekt  
av 300 - 100 000.
16. Fremgangsmåte ifølge krav 1-15,  
karakterisert ved at det anvendes en for-  
30 grenet, organisk polymer med en grunnkjede dannet av minst  
tre polymerenheter.